LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

VIII. — PHYSIQUE DU GLOBE. MÉTÉOROLOGIE. ASTROPHYSIQUE.

PHYSIQUE DU GLOBE.

Radioactivité des eaux thermales et des gaz des fumerolles de l'île d'Ischia; SCARPA O. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 988-991). — On a constaté que les eaux thermales de Lacco Ameno (Ile d'Ischia) présentaient une forte radioactivité faisant penser que l'on se trouve peut-être en présence — dans les couches profondes — de matériaux radioactifs encore plus riches en radium que les mines de pechblende de Ioachimstahl. La confirmation de ce fait présenterait un intérêt national exceptionnel. L'auteur précise que Mme Curie, dans son voyage en Italie, en août 1918, n'a pas exécuté d'études ou de mesures sur les eaux de l'île d'Ischia, mais a seulement désiré connaître les régions où existaient présomptivement, des substances radioactives utilisables. L'auteur constate en outre une énorme radioactivité dans les vapeurs émises par les crevasses des volcans de San Lorenzo de l'île d'Ischia; l'ionisation du gaz sortant des bouches des volcans est 50 fois supérieure à celle de l'air extérieur. Les mesures effectuées ayant montré que la radioactivité des vapeurs des volcans de San Lorenzo est due à des émanations de radium probablement portées à l'extérieur par la vapeur d'eau provenant des couches profondes, on pense qu'il serait possible, par des travaux appropriés, d'extraire des quantités notables d'émanation et, par des perforations opportunes, d'arriver peut-être à rencontrer la substance radioactive, origine des émanations.

R. ACKERMANN.

Volcanisme et Chimie nucléaire. I et II; NOETZLIN M. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 90-99). — Étude mathématique de l'évolution d'une réaction nucléaire par chaînes, à l'échelle macroscopique. L'agent de la réaction est le neutron. Les conditions de stabilité d'un mélange matériel contenant un neutrogène sont formulées. Les divers cas où ces conditions pourraient ne pas être respectées sont étudiés. L'application de cette théorie à l'explication des phénomènes volcaniques est suggérée. La 2e partie est consacrée à examiner l'hypothèse du point de vue géologique.

Une étude quantitative de halos pléochroïques IV. Nouveaux types de halos; HENDERSON G. H. et SPARKS F. W. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **173**, 238-249). — Quatre types de halos désignés provisoirement A, B, C et D sont décrits dans cet article dont trois pour la première fois. Plus de 300 échantillons de mica ont été examinés provenant de tous les pays. Ce travail a été exécuté avec l'aide de la « Carnegie Corporation de New-York ». Ces halos ont respectivement un, deux, trois et un anneaux dont les rayons sont mesurés. Il est montré qu'ils sont dus à des particules α de certains membres de la famille de l'uranium dont les vies sont excessivement courtes au cours du temps géologique. — R. FOUREIX.

Une étude quantitative de halos pléochroïques. V. L'origine des halos; HENDERSON G. H. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **173**, 250-264). — Dans ce Mémoire qui fait suite au précédent (*ibid.*, 1939, **173**, 238-249), l'auteur donne une discussion du mécanisme possible de l'origine du halo. Six types de halos pléochroïques sont discutés et divisés en deux classes : « active » et « éteinte ». A la classe active appartiennent les halos de l'uranium et du thorium et à la classe éteinte les types désignés A, B, C et D.

On explique les types de halos éteints par l'hypothèse qu'ils proviennent de solutions hydrothermales. On suppose que de telles solutions s'écoulant au travers d'une fente étroite de biotite, des éléments de la famille de l'uranium provenant de ces solutions sont déposés à certains centres de précipitation. Par un procédé continu, il s'est ainsi incorporé dans un noyau du halo une quantité d'élément d'existence courte suffisante pour produire un halo.

C'est de cette façon que peuvent s'expliquer les quatre types éteints.

La formation des halos de thorium et de l'uranium se produit aussi quelquefois de la même manière hydrothermale.

R. Foureix.

Courants chauds terrestres en Grande-Bretagne; Benfield A. E. (*Proc. roy. Soc.*, **173**, 428-449). — Dans cinq mines de l'Angleterre, il a été procédé à des mesures de courant chaud terrestre dont le résultat est donné ici. Dans les deux mines les plus profondes, on a la preuve de l'existence d'une période glacière. Cependant, de ces mesures, il n'est pas possible de fixer avec quelque certitude l'époque à laquelle cette nappe de glace a disparu. On a trouvé pour l'équilibre des courants chauds $(1,42 \pm 0,09)\ 10^{-6}$ cal/cm²/sec qui est plus bas que celui évalué auparavant, mais est plus élevé que le courant chaud moyen dans l'Afrique du Sud trouvé par Bullard (1939). — R. Foureix.

Courants chauds dans l'Afrique du Sud; Bullard E. C. (*Proc. roy. Soc.*, **173**, 474-502). — On a mesuré les conductivités thermiques de 49 roches des mines de l'Afrique du Sud. La moyenne du courant chaud déduite de celles-ci et des mesures de températures de Kriege et de Weiss est $1,16 \times 10^{-6}$ cal/cm²/sec. Celle-ci est beaucoup plus basse que les valeurs habituellement notées, mais est près de la moyenne de Benfield de $0,98 \times 10^{-6}$ pour des mines d'Europe. Il n'y a aucune raison de conclure que les courants chauds sont plus bas dans l'Afrique du Sud qu'en Europe.

La valeur peu élevée du courant chaud consécutive à la présence d'une faible radioactivité montre que l'épaisseur maxima de granit est de 12 km dans l'Afrique du Sud. — R. Foureix.

MÉTÉOROLOGIE.

Les diagrammes aérologiques et leur emploi; Lysgaard L. (*Fys. Tidss.*, 1939, **37**, 91-126). — Après avoir rappelé les diagrammes p — log T et log p — T destinés à représenter graphiquement l'état de l'atmosphère, Refsdal utilise un diagramme T log p — log T, dénommé aérogramme, particulièrement bien adapté pour l'aérologie. L'auteur décrit la manière d'établir ces aérogrammes et les applications qu'on peut en faire ainsi que les renseignements qu'on peut en tirer, tels que les conditions de température, de pression et de degré hygrométrique à différentes hauteurs, la forme des surfaces principales isobares, les conditions d'équilibre de l'atmosphère, la situation des fronts, etc. L'article est accompagné d'un exemple d'aérogramme imprimé en deux couleurs et encarté. — H. Tscherning.

Périodicité hebdomadaire dans les précipitations à Washington; Abbot C. G. et Mc Gandlish N. M. (*Smith. Miscell. Collect.*, 1939, **98**, 1-4). — Après avoir observé des précipitations abondantes plusieurs samedis de suite, l'examen des précipitations au cours des années de 1924 à 1939 a permis de découvrir une périodicité de 6 jours et 18 h pour les maxima, période qui semble liée à la rotation du Soleil.

Mme E. Vassy.

Hauteur des nuages nacrés observés en Norvège du Sud durant 1926-1934; Störmer C. (*Nature*, 1940, **145**, 221-222). — L'auteur présente un diagramme réunissant les résultats de plus de mille mesures des nuages nacrés observés en Norvège du Sud durant la période 1926-1934. La hauteur moyenne de ces nuages varie de 23,2 km à 27,7 km; ils se déplacent vers le Sud-Est avec une grande vitesse. — L. Brüninghaus.

Le pouvoir réfrigérant en climatologie; Baldit A. (*Ann. Inst. Hydrol. Climatol.*, 1939, **12**, 307-338). — Étude physique des méthodes permettant de mesurer l'influence du milieu ambiant sur le refroidissement d'un corps d'épreuve toujours identique à lui-même pour l'évaluation des conditions atmosphériques (température de l'air, vitesse du vent, intensité de la radiation solaire). Application physiologique. Déterminations numériques. — A. Morette.

Observations sur la neige; Balavoine P. (*Arch. Sc. Phys. Nat.*, Genève, 1939, **21**, 38). — Mesures des teneurs en ammoniaque de différents échantillons de neige ou de givre, qui semblent concentrer les traces d'ammoniaque contenues dans l'atmosphère.

Mme E. Vassy.

Polarisation de la lumière diffusée, rayonnement de l'atmosphère et indice probable sur la tendance de l'état du temps; Medi E. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 790-797). — Cf. **1**, 77 D.

Mesure de la lumière diffusée par l'atmosphère supérieure dans le faisceau d'un projecteur; Johnson E. A., Meyer R. C., Hopkins R. E. et Mock W. H. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 512-516). — Un arc au carbone placé au foyer d'un projecteur envoie un faisceau étroit de rayons dans une direction faisant un angle de 60° avec le plan horizontal; à 6 km de distance, on reçoit la lumière diffusée par ce faisceau à différentes hauteurs et on la mesure au moyen de deux cellules photoélectriques, l'une à l'antimoine, l'autre au césium. La lumière du projecteur est modulée mécaniquement et le courant de cellule est amplifié au moyen d'une lampe-électromètre. Sur la base de la théorie de Rayleigh, et en tenant compte de la température, on a calculé la réponse de la cellule en fonction de l'altitude de la région éclairée, et l'on a comparé cette courbe avec les résultats expérimentaux : on constate un écart assez important entre 0 et 8 km, attribué à la diffusion par la brume basse. Les auteurs se proposent d'augmenter la précision des observations en vue d'applications à des mesures atmosphériques et météorologiques (ozone, vapeur d'eau, température, etc.) et de l'extension des mesures aux altitudes de 70 à 80 km. — Mme E. Vassy.

La transparence de l'atmosphère. VI. La brume blanche; Duclaux J. (*J. Phys.*, 1940, **1**,

41-43). — On a souvent interprété les mesures de l'absorption atmosphérique en représentant les coefficients d'absorption par la somme de deux termes, l'un de diffusion moléculaire, l'autre indépendant de la longueur d'onde. Ce second terme correspondrait à une brume blanche, faisant disparaître les objets sans modifier leur couleur. Cette brume blanche ne peut être qu'exceptionnelle; dans l'immense majorité des cas, les effets obtenus par les filtres colorés en photographie, et l'observation visuelle, montrent que la brume absorbe les rayons d'autant plus que leur longueur d'onde est plus courte. Des mesures faites spécialement conduisent au même résultat. La décomposition de l'absorption en un terme de diffusion et un terme de brume blanche est donc un artifice qui ne peut donner que des résultats sans valeur.

L'oxyde nitrique dans l'atmosphère supérieure de la terre; Kaplan J. (*Nature*, 1939, **144**, 152). — Étude de la luminescence produite par des décharges électriques très faibles. On obtient certaines bandes de NO du même aspect que celles du spectre du ciel nocturne. La plupart des radiations du ciel nocturne prennent naissance à partir de 25 km d'altitude dans l'atmosphère, et l'absorption des rayons cosmiques peut être la principale cause de l'énergie lumineuse du ciel nocturne. — G. Laplace.

La zone antarctique de fréquence aurorale maximum; White F. W. G. et Geddes M. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 367). — Les auteurs ont examiné les récits des explorateurs et les mémoires des expéditions au pôle Sud afin de localiser la zone des aurores, travail assez pénible étant donné le petit nombre et l'imprécision des observations; on a trouvé une zone de 23° à peu près circulaire centrée sur un point voisin de l'antipode du pôle magnétique boréal. Les auteurs attirent l'attention sur la nécessité de mesures plus précises, car l'hémisphère austral étant plus symétrique que l'hémisphère boréal, on se trouve dans des conditions presque idéales et permettant un contrôle beaucoup plus facile des théories.

Mme E. Vassy.

Note sur les oxydes d'azote atmosphériques; Adel A. (*Astroph. J.*, 1939, **90**, 627). — Revenant sur l'origine d'une bande récemment découverte par lui, l'auteur l'attribue à un mélange de N_2O et N_2O_5; la couche de N_2O serait de quelques millimètres à la pression atmosphérique. — Mme E. Vassy.

Notes sur le sodium atmosphérique; Chapman S. (*Astroph. J.*, 1939, **90**, 309). — Après avoir envisagé les origines possibles du sodium atmosphérique, l'auteur étudie la durée de vie de ces atomes, ainsi que les mécanismes d'excitation de la raie du sodium pendant la nuit. — Mme E. Vassy.

Mesures de l'ozone atmosphérique à Bombay; Chiplonkar M. W. (*Proc. Indian Acad. Sc.*, 1939, **10**, 105-120). — Des mesures sur l'ozone atmosphérique ont été effectuées au Colaba Observatory, Bombay, d'octobre 1936 à septembre 1938, à l'aide d'un spectrographe de Dobson et la méthode de photométrie photographique. La teneur moyenne d'ozone et ses variations saisonnières sont, en général, en accord avec celles déduites de l'étude générale de Dobson en 1930.

La variation annuelle est néanmoins troublée par un facteur inconnu donnant certains jours une valeur exceptionnellement faible, qui modifie la courbe de variation saisonnière en septembre-octobre.

Une influence perturbatrice semblable a été décelée également — à peu près à la même époque de l'année — dans des mesures récentes effectuées à Zikawei, Helwan et Kodaikanal. Il n'y a pratiquement pas de relation entre la valeur journalière de l'ozone et la première au niveau du sol. — R. Freymann.

Désintégration des particules cosmiques pénétrantes. II; Bruins E. M. (*Proc. Amst.*, 1939, **42**, 740-744). — Étude théorique; on suppose le rayonnement pénétrant formé d'électrons lourds ayant une durée de vie proportionnelle à leur énergie, et créés à une altitude H dans l'atmosphère par les rayons primaires. On calcule leur absorption, et l'influence de l'angle des rayons avec la verticale, l'influence de la valeur de la durée de vie, et celle de la pression barométrique. — J. Terrien.

Désintégration des particules cosmiques pénétrantes. III; Bruins E. M. (*Proc. Amst.*, 1940, **43**, 75-80). — La relation entre l'intensité des rayons cosmiques dans une seule direction et l'intensité totale a été discutée par B. Grosz avec les hypothèses suivantes : 1° les rayons primaires ont une distribution isotrope; 2° la fonction d'absorption est la même dans toutes les directions; 3° l'intensité est une fonction unique de la masse traversée par centimètre carré; l'auteur s'affranchit des deux dernières hypothèses qui sont fausses, et compare ses résultats aux mesures de J. Clay, avec un accord bien meilleur que ne le permettait la fonction de Grosz; il en déduit une durée de vie comprise entre 1,4 et $1{,}9.10^{-6}$ sec.

J. Terrien.

Théorie des rayons cosmiques de Baade et Zwicky, et la teneur en hélium des béryls; Read J. (*Nature*, 1939, **144**, 1046). — L'auteur indique que si la théorie des rayons cosmiques de Baade et Zwicky est exacte, l'évidence expérimentale concernant la teneur en hélium des béryls n'est pas incompatible avec l'hypothèse que cet hélium était produit par les rayons cosmiques. La possibilité d'effets biologiques dus aux rayons cosmiques mériterait aussi d'être reconsidérée. — L. Brüninghaus.

Sur les conditions d'équilibre des composantes électronique et mésotonique dans différents milieux, et à différentes altitudes au-dessus du niveau de la mer; Bernardini G., Cacciapuoti B. N., Ferretti B., Piccioni O. et Wick G. C. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 1010-1017). — Recherches en vue de mettre en évidence la composante molle produite par les mésotons. Les auteurs ont mesuré l'absorption des rayons cosmiques dans les conditions suivantes : à 2000 m d'altitude, sous une couche de 7 g/cm² de matériaux légers; à 2000 m, sous une couche de 175 g/cm²; au niveau de la mer, sans écran. Ils ont en outre étudié la forme de la courbe des gerbes soit à 2000 m, sous une couche de 175 g/cm², soit au niveau de la mer, sous une couche de 35 g/cm². La courbe d'absorption obtenue à 2000 m sous 175 g/cm²

est semblable à celle trouvée au niveau de la mer. Puisque la différence des masses d'air se trouvant au-dessus des appareils à 2000 m et au niveau de la mer correspond à 175 g/cm², ce résultat semble montrer que la composante molle au niveau de la mer n'est pas produite dans une proportion sensible par la désintégration des mésotons de la composante dure. Cette conclusion est, au moins qualitativement, confirmée par les mesures relatives aux gerbes.

S. DE BENEDETTI.

Une nouvelle preuve de l'instabilité du mésoton; COCCONI G. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 958-961). — L'auteur expose un calcul, basé sur l'instabilité du mésoton, pour expliquer une anomalie d'absorption de la composante dure des rayons cosmiques, mise en évidence par Clay et Van Gemert. Cette anomalie consiste dans l'existence d'un palier (entre 10 et 30 cm de plomb) dans la courbe d'absorption de la radiation inclinée à 60°, ce que le calcul justifie.

S. DE BENEDETTI.

Radiation cosmique pénétrant dans le sol jusqu'à une profondeur équivalant à 1380 m d'eau; CLAY J. et v. GEMERT A. (*Proc. Amst.*, 1939, **43**, 672-686). — Cette étude fait suite à un travail analogue où les mesures étaient faites sous l'eau; on expérimente cette fois dans la mine de charbon de Kerkrade; on y observe des rayons secondaires plus nombreux entre 219 et 311 m d'eau, mais l'ionisation suit assez exactement la même variation avec la profondeur; le rapport de l'absorption dans l'eau et dans le terrain de densité moyenne 2,6 est de 2,25.

Des expériences plus poussées que dans l'eau ont pu être faites à grande profondeur, sur des rayonnements diversement filtrés (jusqu'à 100 cm de Pb). Il se confirme qu'entre 219 et 311 m d'eau, un certain nombre de rayons secondaires peut encore traverser 1 m de plomb. Plusieurs résultats numériques, sur la valeur de l'ionisation, le nombre des gerbes, sont en désaccord avec ceux d'autres auteurs.

On déduit des résultats expérimentaux que le nombre des rayons secondaires par rayon primaire passe par un maximum aux environs de 500 m d'eau.

Conclusions d'ordre théorique. — J. TERRIEN.

Preuve de l'apparition de paires de mésons; BRADDICK H. J. J. et HENSBY G. S. (*Nature*, 1939, **144**, 1012-1013). — Les auteurs ont pris à la chambre à détente un certain nombre de photographies de trajectoires de particules cosmiques. La plupart des photographies font apparaître des mésons, quelques-unes manifestent la présence de gerbes électroniques. Dans cinq clichés photographiques sur 2300 il y a des indices du passage simultané de deux particules pénétrantes, que l'on interprète comme des couples de mésons associés. — L. BRÜNINGHAUS.

Grandes gerbes cosmiques et mésons; WILSON A. H. et BOOTH F. (*Nature*, 1940, **145**, 103-104). — Les auteurs calculent la probabilité de l'émission d'un rayon γ très énergique, lorsqu'un méson rapide choque un noyau. Ils trouvent que la surface apparente est proportionnelle à l'énergie du méson, et que pour de très grandes énergies, la perte d'énergie est principalement due à l'émission de rayons γ. On discute la répercussion de ce fait sur les gerbes en cascade de l'atmosphère. — L. BRÜNINGHAUS.

Radiation dirigée vers le haut produite par les rayons cosmiques à grande altitude; KORFF S. A. et CLARKE E. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 704). — Un compteur envoyé dans la stratosphère était mis successivement dans différentes positions par rapport à un bloc de plomb. Les auteurs ont pu observer de cette façon, qu'à grande altitude les rayons cosmiques produisent dans le plomb une quantité considérable de rayons dirigés vers le haut.

S. DE BENEDETTI.

Sur l'origine de la radiation cosmique; ALFVÉN H. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1060). — Réponse à une critique adressée par E. R. Sabato à une théorie de l'auteur suivant laquelle les rayons cosmiques seraient produits par le processus du « cyclotron cosmique ».

S. DE BENEDETTI.

Preuve expérimentale de la théorie de Schremp sur la structure fine des rayons cosmiques; RIBNER H. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1069-1073). — La théorie de Schremp, basée sur l'effet combiné de l'absorption et du champ géomagnétique, conduit à prévoir l'existence de régions du ciel d'où les rayons cosmiques arriveraient avec des intensités anormales. L'auteur, pour mettre en évidence ce phénomène, emploie trois compteurs en coïncidences avec lesquels il mesure l'intensité du rayonnement cosmique en fonction de l'angle zénithal. La courbe de distribution $I(z)$ observée dans le plan Est-Ouest présente des déviations de la loi empirique en $\cos^2 z$. La courbe qui représente ces déviations montre deux maxima aigus, distribués d'une façon symétrique par rapport au zénith, pour des angles $z = \pm 20°$. L'existence de deux autres maxima pour $z = \pm 10°$ et $z = \pm 40°$ est possible. — S. DE BENEDETTI.

Distribution de l'amplitude des chocs d'ionisation des rayons cosmiques sous 10 cm de fer; SITTKUS A. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 626-628). — La forme de la courbe intégrale de la distribution des chocs d'ionisation répond à la formule $N = N_0 a^{-1,82}$.

S. DE BENEDETTI.

La radiation gerbigène des gerbes dures; SCHMEISER K. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 501-511). — Une expérience, faite au moyen de compteurs, a montré que la majorité des gerbes molles, produites dans un écran de 1,5 cm de plomb sont attribuables à une radiation ionisante, tandis que les gerbes dures, émergeant d'un écran de la même épaisseur, sont dues, de préférence, à une radiation non ionisante (photons). Dans une couche de 15 cm de plomb, la plupart des gerbes sont produites par des rayons ionisants. — S. DE BENEDETTI.

Étude des gerbes de rayons cosmiques d'origine atmosphérique au moyen de deux chambres à détente; LOVELL A. C. B. et WILSON J. G. (*Nature*, 1939, **144**, 863-864). — Observations sur la fréquence avec laquelle des gerbes de rayons cosmiques produites dans l'atmosphère affectent deux chambres à nuage à fonctionnement simultané. En étudiant la

multiplication moyenne constatée selon que du plomb ou de l'aluminium sont interposés entre les chambres, on conclut que de grandes gerbes sont relativement plus fréquentes dans les éléments légers qu'il n'est indiqué par la théorie des cascades appliquée à la pénétration d'une particule unique.

L. Brüninghaus.

La partie pénétrante des grandes gerbes de rayons cosmiques; Auger P. et Daudin J. (*C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, 481-483). — Des expériences faites au Jungfraujoch établissent le rôle important des faisceaux d'électrons de grande énergie dans la partie pénétrante des gerbes de rayons cosmiques, ainsi que la présence d'un rayonnement à grande interaction avec les noyaux. La densité moyenne des trajectoires, 40 par mètre carré, se répartit assez uniformément sur une surface de 20 m² au moins.

Y. Ménager.

Intensité et production des mésotons en fonction de l'altitude; Schein M., Jesse W. P. et Wollan E. O. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 613-614). — Des ballons stratosphériques portaient quatre compteurs dont les axes horizontaux étaient disposés dans un même plan vertical, des écrans en plomb se trouvant entre chaque couple de compteurs. Les coïncidences triples entre les trois compteurs inférieurs et celles entre les trois supérieurs étaient enregistrées photographiquement. Les coïncidences étaient uniquement attribuables à la radiation dure; la différence entre les nombres comptés dans les deux conditions décrites correspond à la création des mésotons par une radiation non ionisante dans l'écran le plus élevé. Les auteurs ont observé que le nombre ainsi déterminé de mésotons produits croît avec la hauteur d'une façon à peu près proportionnelle à l'augmentation de la radiation molle. Le nombre de particules dures à 18 km d'altitude est 11 fois plus grand qu'au niveau de la mer. La courbe relative ne présente pas de maximum entre le niveau de la mer et la plus grande hauteur atteinte au cours de ces expériences. — S. de Benedetti.

Intensité des rayons de mésotons dans la haute atmosphère; Dymond E. G. (*Nature*, 1939, **144**, 782). — On mesure, au cours d'une série d'ascensions en ballon, l'intensité des rayons de mésotons à direction verticale, à diverses hauteurs. L'intensité atteint son maximum à l'altitude pour laquelle la pression atmosphérique est mesurée par 80 mm de hauteur. Afin de mettre en accord les variations d'intensité ainsi observées avec celles calculées théoriquement par Euler et Heisenberg, on suggère qu'il doit y avoir une énergie minima de formation des mésotons dans la haute atmosphère, aux environs de 8.10^8 eV. — L. Brüninghaus.

Sur l'existence de neutrons secondaires dans les rayons cosmiques; Ageno M. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 273-274). — Froman et Stearns avaient annoncé l'existence dans les rayons cosmiques, de neutrons secondaires capables de produire des protons pénétrant 10 cm de plomb. L'expérience décrite par l'auteur démontre qu'une telle radiation n'existe pas.

S. de Benedetti.

Symposium sur les rayons cosmiques, Université de Chicago, juin 1939 (*Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 122-303). — Compte rendu détaillé de l'important Congrès qui s'est tenu à Chicago en juin 1939; au cours de ce Congrès, exclusivement consacré à l'étude des rayons cosmiques, plus de 60 spécialistes ont fait part de leurs travaux et participé aux discussions. Les sujets traités ont été groupés sous les quatre titres suivants :

I. Intensité des rayons cosmiques;
II. Variations dans le temps des rayons cosmiques;
III. Composition des rayons cosmiques;
IV. Production du rayonnement secondaire.

R. Ricard.

Les rayons cosmiques; Dopp H. (*Rev. Quest. sc.*, 1940, **117**, 269-296). — En 1935 et 1938, l'auteur, dans la même revue, avait signalé les efforts et les progrès réalisés dans l'étude des rayons cosmiques. Aujourd'hui, il met au point cet exposé en tenant compte des travaux récents et d'après le livre de Millikan (1939). — M. Lecat.

Les gerbes au point de vue expérimental; Auger P. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 173-180). — La production des gerbes et leurs caractères principaux sont examinés, en rapport avec les théories de l'interaction des rayonnements de grande énergie avec la matière.

Le second maximum sur la courbe de transition de Rossi pour le cuivre; de Vos P. J. G. (*Nature*, 1940, **145**, 387-388). — L'auteur trouve un second maximum sur la courbe relative aux rayons secondaires dont l'émission est provoquée dans le cuivre par les rayons cosmiques. Ce maximum est analogue à celui observé par d'autres auteurs avec le plomb. — L. Brüninghaus.

La nature des rayons ultrapénétrants; Barnothy J. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 197-200). — Il est démontré que dans les grandes profondeurs, aussi bien qu'au niveau de la mer d'une direction horizontale, l'intensité du rayonnement cosmique décroît très rapidement si l'on place quelques centimètres de plomb entre les compteurs G.M.; mais pour des couches plus épaisses de plomb, l'intensité augmente de nouveau. Ce phénomène peut être interprété en supposant qu'un rayonnement non ionisant, très probablement composé de neutrinos ou de neutrons produit dans le plomb des mésotons qui ont un parcours d'environ 20 cm. D'autres expériences soutiennent aussi cette hypothèse. Il semble tout à fait juste de supposer que de la direction horizontale et dans les grandes profondeurs seuls des corpuscules neutres, mais pas de neutrettos, peuvent pénétrer; dans ce cas, nous pouvons donner une explication simple du décroissement de l'intensité sous 300-400 m d'eau avec la puissance 2,8 de la profondeur.

La couche E de l'ionosphère pendant l'éclipse annulaire de Soleil du 7 avril 1940; Hulburt E. O. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 379). — Étude théorique de la variation de l'ionisation de la couche E pour diverses valeurs du coefficient de recombinaison des ions au cours de l'éclipse annulaire et pour la région du Mexique; les courbes tracées montrent

qu'on peut obtenir par la mesure de l'ionisation une détermination approchée du coefficient de recombinaison des ions. — Mme E. Vassy.

Mesures de la conductibilité et de l'ionisation de l'air dans les Alpes; Moussiegt I. (*Ann. Inst. Hydrol. et Climatol.*, 1939, **12**, 157-168). — Mesures effectuées à 1150 m d'altitude aux Petites-Roches. C'est le passage des perturbations atmosphériques qui modifie le plus la conductibilité. — A. Morette.

L'ionosphère à Huancayo, Pérou, en avril, mai et juin 1939; Wells H. W. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 395). — Résultats numériques et graphiques donnant les moyennes horaires des fréquences critiques et des altitudes des couches E, F et F_1, accompagnés d'une courte discussion.

Mme E. Vassy.

L'ionosphère à Watheroo, Australie occidentale, en avril, mai et juin 1939; Parkinson W. C. et Prior L. S. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 401). — Suite des publications effectuées tous les trimestres par cet observatoire; on donne pour chaque mois les moyennes, heure par heure, des fréquences critiques et des altitudes des couches E, F_1 et F_2. — Mme E. Vassy.

Recherches sur l'ionisation atmosphérique; Claude F. (*Ann. Inst. Hydrol. Climatol.*, 1939, **12**, 339-343). — L'ionisation atmosphérique varie avec l'heure et le lieu; elle est toujours plus forte en atmosphère confinée qu'à l'air libre, plus forte à la campagne que dans les villes. L'ionisation négative est, en général, plus élevée que l'ionisation positive, sauf au bord de la mer et au sommet des montagnes.

A. Morette.

Relation entre la hauteur effective et virtuelle de l'ionosphère; Booker H. G. et Seaton S. L. (*Phys. Rev.*, 1940, **57**, 87-94). — Pour déduire la hauteur effective de l'ionosphère des observations expérimentales, on adapte le maximum de la parabole de la variation de la densité des électrons, aux variations de la hauteur virtuelle avec les fréquences d'émission. On trouve que la hauteur effective est égale à la hauteur virtuelle aux 5/6e de la fréquence de pénétration. Cette formule représente bien les données expérimentales pour la région F nocturne. Pendant le jour, il faut corriger les observations de F_1 à cause de la présence de la région E, et celles de F_2 à cause de la présence de la région F_1. On donne une méthode simple permettant de faire ces corrections.

M. Surdin.

Le radiomaxigraphe, enregistreur d'intensité des parasites atmosphériques de la Station centrale suisse de Météorologie; Lugeon J. et Nobile C. (*Ann. Schweiz. Meteo. Zentralanstalt*). — Cet appareil enregistre l'intensité des parasites atmosphériques; les perturbations recueillies par l'antenne sont envoyées après filtrage dans un amplificateur à trois étages et enregistrées; on a réglé la sensibilité de façon à n'enregistrer que les décharges se produisant à moins de 3000 km. Les auteurs présentent quelques types d'enregistrements caractéristiques de la situation météorologique et montrent comment leur étude, combinée à celle des enregistrements de l'atmoradiographe donnant la fréquence des parasites, permet de déterminer la nature de l'onde. Cet appareil a permis également de mettre en évidence des parasites obscurs (non accompagnés d'éclair). — Mme E. Vassy.

Forme de l'onde, énergie et réflexion par l'ionosphère des atmosphériques; Laby T. H., Mc Neil J. J., Nicholls F. G. et Nickson A. F. B. (*Proc. roy. Soc.*, 1940, **174**, 145). — Les auteurs se sont proposé d'enregistrer les ondes directe et réfléchie concernant les atmosphériques. Ils ont construit un enregistreur spécialement adapté à ce but, en tenant compte que le champ électrique peut prendre des valeurs extrêmement différentes et que la durée d'une décharge est de l'ordre de 1/1000e de seconde; l'appareil comprend une antenne verticale, un amplificateur apériodique et un oscillographe cathodique étalonné. De nombreux oscillogrammes ont été photographiés et étudiés, parmi lesquels on a souvent observé des ondes réfléchies par l'ionosphère; la forme générale de l'onde comprend trois phases, ainsi que l'avait déjà montré Appleton, dont les durées ont pu être mesurées. On a pu calculer la distance de la source de perturbations (qui a varié entre 70 et 1500 km) ainsi que l'altitude de la couche réfléchissante. Reproduction d'oscillogrammes avec leur interprétation.

Mme E. Vassy.

Allure diurne du champ électrique terrestre à Rome; Medi E. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 1005-1007). — On sait que l'atmosphère est le siège d'un champ électrique dirigé en général du haut vers le bas et dont l'intensité a une valeur moyenne assez constante lorsque le ciel est pur, mais qui peut subir des perturbations profondes lorsque les circonstances atmosphériques sont défavorables. On analyse et résume les résultats des enregistrements effectués près de « l'Istituto nazionale di Geofisica » pendant une année : deux diagrammes intéressants, enregistrés l'un pendant un jour de la période hivernale et l'autre pendant un jour de la période estivale mettent en relief la notable différence existant entre les allures du champ terrestre dans les deux saisons. Cependant, la présence d'un maximum compris entre 12 et 14 h pendant tous les mois de l'année — et avec une régularité particulière pendant l'été — laisse supposer l'influence de quelque phénomène de nature générale et stable, indépendant des conditions météorologiques de chaque journée particulière. Des observations faites, on peut déduire, pour le champ électrique terrestre à Rome, un ensemble de constatations dont les caractéristiques sont analogues à celles fournies par les autres stations européennes.

R. Ackermann.

Caractère magnétique de l'année 1938, revue des années 1928-1938 et caractère magnétique numérique des jours pour 1938; Dijk G. van (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 391). — Un premier tableau donne le caractère magnétique de chaque jour, accompagné des moyennes mensuelle et annuelle; un deuxième tableau indique les cinq jours calmes et les cinq jours les plus perturbés de chaque mois; suit une revue des observatoires qui ont contribué à l'établissement de ces données. — Mme E. Vassy.

Les variations du champ magnétique terrestre sur toute la Terre, et l'intensité de la radiation cosmique; GODART O. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1074-1077). — L'auteur calcule l'influence des variations du champ magnétique terrestre sur l'intensité des rayons cosmiques, en supposant que ces variations sont liées aux changements de courants ionosphériques. Il arrive, de cette façon, à rendre compte de la variation diurne de 0,4 pour 100, observée dans les régions équatoriales. Les variations plus fortes à des latitudes plus élevées seraient explicables par l'influence du champ magnétique solaire. Dans le cas des tempêtes magnétiques, on a des difficultés d'interprétation, en particulier, parce que certaines tempêtes ne paraissent pas influencer l'intensité des rayons cosmiques. — S. DE BENEDETTI.

L'indice d'intervalle de trois heures mesurant l'activité géomagnétique; BARTELS J., HECK N. H. et JOHNSTON H. F. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 411). — Le Congrès de Washington de septembre 1939 a donné les principes d'une échelle permettant de caractériser par un nombre entier *K* (compris entre 0 et 9) le degré de variation de l'activité magnétique irrégulière pendant chaque intervalle de 3 h, c'est-à-dire les variations qui se superposent aux variations journalières régulières. La manière de faire cette distinction et de chiffrer la variation irrégulière à partir des magnétogrammes est exposée à l'aide de nombreux exemples; comparaison avec le système déjà établi par l'Institut de Géophysique de Postdam. Cette variation étant attribuée au rayonnement corpusculaire émis par le Soleil, il a fallu établir des manières de coter variables avec chaque observatoire pour tenir compte de la plus ou moins grande proximité de la zone aurorale. — Mme E. VASSY.

Principaux caractères des variations magnétiques journalières à Sitka, Cheltenham, Tusson, San Juan, Honolulu, Huancayo et Watheroo; BARTELS J. et JOHNSTON H. F. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 455). — On donne, pour chaque observatoire, les courbes exprimant pour chaque élément du champ magnétique l'influence de la saison, du cycle solaire et des perturbations magnétiques; ces courbes sont nécessaires pour donner l'indice d'intervalle *K* après déduction de la variation journalière régulière. — Mme E. VASSY.

Septième Congrès de l'Association du Magnétisme terrestre et d'Électricité à Washington, du 4 au 15 septembre 1939; FLEMING J. A., HARRADON H. D. et JOYCE J. W. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 471). — Compte rendu du Congrès de l'Union Internationale de Géodésie et de Géophysique : programme des réunions, vœux et résolutions adoptés. — Mme E. VASSY.

Résumé du travail de l'année du Service du Magnétisme terrestre de la « Carnegie Institution » à Washington; FLEMING J. A. (*Terr. Magn. Atm. Elect.*, 1939, **44**, 405). — Rapport du directeur sur l'activité des divers organismes relevant du Service du Magnétisme terrestre pendant l'année se terminant au 30 juin 1939; publication de deux ouvrages : *Geomagnetism* et *Terrestrial Magnetism and Electricity*. Recherches sur le champ magnétique terrestre à l'époque glaciaire grâce à l'étude des sédiments de cette époque; étude détaillée du champ dans les régions volcaniques, nouvelle méthode d'analyse harmonique des enregistrements de la composante horizontale; étude du courant électrique vertical; étude de l'ionosphère en divers observatoires formant un réseau à la surface du globe et fournissant des données homogènes, ce qui a conduit à l'observation d'un mouvement d'ions environ 2 h avant le lever du Soleil. Études de la fission nucléaire à l'Observatoire de Physique atomique.

Mme E. VASSY.

ASTROPHYSIQUE.

Éclipse solaire totale du 1er octobre 1940; STRATTON F. J. M. (*Nature*, 1940, **145**, 32-33). — Courte remarque concernant un programme d'étude.

L. BRÜNINGHAUS.

Proposition d'observer la lumière zodiacale pendant une éclipse totale de Soleil; HULBURT E. O. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 960-961). — La lumière zodiacale a été étudiée à des distances angulaires du Soleil supérieures à 30°, la diffusion rendant difficiles les observations pour des positions plus voisines. L'auteur pense que, pendant une éclipse totale, on pourrait arriver à étudier la lumière zodiacale jusqu'à 5°.

S. DE BENEDETTI.

Gerbes d'hydrogène dans la région aurorale; VEGARD L. (*Nature*, 1939, **144**, 1089-1090). — Dans les spectrogrammes du spectre auroral pris le 18 octobre l'auteur a observé un grand renforcement de deux raies coïncidant avec les deux raies bien connues du spectre de l'hydrogène. Ceci indique la présence occasionnelle de quantités considérables d'hydrogène dans la région aurorale, qui sont dues probablement à des « gerbes d'hydrogène » émanant du Soleil.

L. BRÜNINGHAUS.

L'intensité des taches solaires du centre au limbe en lumière de différentes couleurs; RICHARDSON R. S. (*Astroph. J.*, 1939, **90**, 230). — On a choisi quatre régions spectrales parmi celles qui ont le moins de raies 4100, 5100, 5800 et 6600 Å isolées au moyen de filtres; la fente du spectrographe est orientée suivant le méridien de la tache, de sorte que l'intensité de la tache est mesurée par rapport à la région voisine du disque; on a opéré sur 13 taches, en choisissant des jours où la visibilité était bonne. Les courbes obtenues sont en faveur d'un équilibre radiatif plutôt qu'un équilibre adiabatique; on a trouvé une température de 4300° K. — Mme E. VASSY.

Quelques observations pendant l'éclipse annulaire de Soleil du 17 avril 1912; GRAFF K. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 271). — Cette éclipse, qui fut presque totale, les diamètres apparents étant extrêmement voisins, a été favorable à quelques observations cinématographiques montrant le détail du contour appa-

rent de la Lune (montagnes et mers), ainsi que des protubérances, mais on n'a pu obtenir la structure de la couronne avec certitude. Des mesures photométriques ont été faites avec une cellule au sélénium.

Mme E. VASSY.

Types de novæ; ZWICKY F. (*Rev. Mod. Phys.*, 1940, **12**, 66-85). — Proposition d'une classification des novæs d'après certains paramètres intrinsèques : luminosité au maximum d'éclat, énergie totale émise sous forme de rayonnement visible, masse M et vitesse moyenne d'expansion des gaz éjectés, vie moyenne convenablement définie et fréquence des divers types. On peut également faire entrer en ligne de compte les paramètres intrinsèques caractéristiques des étoiles initiales et finales de chaque nova.

R. RICARD.

Interprétation des déplacements vers le rouge observés dans les nébuleuses; POPPER K. R. (*Nature*, 1940, **145**, 69-70). — L'auteur fait ressortir que les trois théories — expansion de l'univers, décroissance de c, accroissement des fréquences atomiques — sont toutes équivalentes.

L. BRÜNINGHAUS.

La solution de l'équation de transfert d'énergie et la fonction B (τ) en astrophysique; TIERCY G. (*Arch. Sc. Phys. Nat.* Genève, 1939, **21**, 23). — Suite de précédents travaux sur l'équilibre radiatif dans les étoiles. — Mme E. VASSY.

Considérations sur les équations de l'équilibre radiatif et du transfert d'énergie; TIERCY G. (*Arch. Sc. Phys. Nat.* Genève, 1939, **21**, 133). — Étude de la distribution de la température à l'intérieur d'une étoile. Il s'agit de trouver la valeur de B (intensité du rayonnement) en fonction du coefficient d'absorption et de la densité.

L'auteur divise la masse en trois régions; en tenant compte des conditions aux limites pour les régions centrale et intermédiaire, ainsi que de la variation du rayonnement de la surface en fonction de la distance au centre du disque (qui est connue expérimentalement), on obtient une formule qui paraît assez satisfaisante. — Mme E. VASSY.

Considérations sur les équations de l'équilibre radiatif et du transfert d'énergie; TIERCY G. (*Arch. Sc. Phys. Nat.* Genève, 1939, **21**, 160). — Suite du travail précédent. La formule obtenue pour B est corrigée pour satisfaire aux conditions de la « pellicule de surface ». — Mme E. VASSY.

Sur la production de l'énergie dans les étoiles géantes rouges; GAMOW G. et TELLER E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 791). — D'après Gamow, à l'intérieur des étoiles géantes rouges, se trouvent les éléments légers en grande quantité. Ces éléments légers réagissent avec de l'hydrogène aux températures relativement basses. On doit s'attendre, dans ce cas, à trouver sur le diagramme de Russel une « structure latérale » dans la distribution des étoiles dans le domaine des étoiles géantes, les étoiles correspondant à des réactions nucléaires différentes se plaçant sur des bandes parallèles à la bande principale.

Les auteurs étudient la position théorique de ces bandes et comparent les résultats aux données expérimentales. — B. KWAL.

L'évolution des étoiles géantes rouges; GAMOW G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 796). — Gamow et Teller ont montré récemment qu'il existe, sur le diagramme de Russel, un certain nombre de bandes parallèles à la bande principale, qui correspondent aux différentes réactions nucléaires faisant intervenir des éléments légers (^2H, Li, Be, B). Au cours de l'évolution d'une étoile contenant, au début, une certaine quantité des éléments légers, le rayon diminue et la luminosité augmente légèrement. Chaque étoile reste un temps assez long à l'intérieur de chaque bande et subit une contraction gravitationnelle lors de la transition d'une région pareille à une autre.

La distribution des étoiles géantes rouges est limitée sur le diagramme de Russell par une ligne sur laquelle se placent les étoiles variables, entre cette ligne et la limite supérieure de la bande on ne trouve qu'un nombre très faible d'étoiles. Par des considérations simples l'auteur essaie de rendre compte de l'existence de cette limite ainsi que de l'instabilité des étoiles situées à son voisinage. On montre en particulier que cette instabilité est liée aux conditions qui régissent la transition entre l'état d'évolution purement thermonucléaire, à l'état de pure contraction gravifique.

B. KWAL.

Origine de l'émission λ 4932 dans les spectres des Novae; WYSE A. B. (*Nature*, 1939, **144**, 1090). — L'auteur discute l'interprétation d'une faible bande à environ 4932 Å dans les spectres de *Nova Herculis* (1934) et de *Nova Aquilæ* (1918). Le rayonnement des nébuleuses dans cette région est probablement dû à l'oxygène. Au contraire, on pense que celui des *Novæ* est dû à l'azote. — L. BRÜNINGHAUS.

Déplacements vers le rouge dans les spectres nébulaires et pratique scientifique; DINGLE H. (*Nature*, 1940, **145**, 224-225). — L'auteur suggère que l'affirmation récemment produite par K. R. Popper, selon laquelle les « horloges atomiques » seraient équivalentes à des « horloges lumineuses » pour les mesures scientifiques, fournit un exemple de la tendance de la physique moderne à séparer la théorie de l'expérience. — L. BRUNINGHAUS.

L'évolution des étoiles; HOYLE F. et LYTTLETON R. A. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 592). — Les auteurs montrent d'abord comment, dans certains cas d'étoiles doubles, on ne peut expliquer leur évolution par le rayonnement seul, sur la base de la relation masse-luminosité. Les auteurs proposent donc de faire appel à un autre phénomène physique : l'accroissement de la masse d'une étoile par capture de matière interstellaire; ils insistent particulièrement sur l'importance des chocs pour la détermination du taux d'accroissement de l'étoile et pour la destruction des moments angulaires. On calcule le taux d'accroissement qui est inversement proportionnel au cube de la vitesse de l'étoile, et proportionnel au carré de la masse. On trouve ainsi que le temps nécessaire pour amener des changements observables dans la masse d'une étoile est de l'ordre de 5.10^{10} ans, et l'on explique facilement divers cas d'étoiles doubles ou multiples.

Mme E. VASSY.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 115490 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1940.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Connaissances actuelles sur la constitution de la matière ; GRÉGOIRE R. (*Rev. gén. Elect.*, 1939, **45**, 833-844). — L'auteur, complétant un article publié antérieurement dans la *R. G. E.*, 1938, **44**, 91 ; cf. 1939, **1**, CP étudie en particulier le phénomène récemment découvert de la rupture explosive des noyaux atomiques et indique les applications possibles de la radioactivité artificielle. L'auteur rappelle tout d'abord les connaissances élémentaires sur la structure des noyaux, et donne quelques précisions sur le mécanisme des transmutations naturelles et provoquées. La bipartition de l'uranium et du thorium est l'objet d'une discussion spéciale, d'où il ressort que ce phénomène est encore imparfaitement connu. Il examine ensuite la question encore discutée des éléments transuraniens, puis il énumère diverses possibilités dues à l'emploi de radioéléments artificiels. Ceux-ci constituent un détecteur extrêmement sensible de la présence de certains éléments, qui permet de déceler des traces impondérables correspondant à 50.000 atomes. En biologie, on à la possibilité de réaliser des actions internes mieux localisées que par l'emploi de l'irradiation directe ; en géologie, la découverte d'éléments dont la radioactivité était inconnue permettra vraisemblablement d'évaluer l'âge de certains minéraux.

Analyse des forces de liaisons nucléaires ; BARKAS W. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 691). — Etude de la courbe représentant le défaut de masse. On obtient une courbe empirique représentant les fonctions L et E_0 qui interviennent dans la théorie de Wigner (théorie basée sur l'application du principe de Pauli au modèle nucléaire à plusieurs corps, où l'on suppose que les forces nucléaires ne dépendent pas du spin, au moins en première approximation). Grâce à ces courbes on peut étudier les niveaux nucléaires et les énergies de liaison des noyaux radioactifs artificiels. B. KWAL.

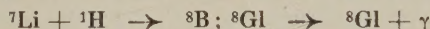
Sur le moment magnétique nucléaire du glucinium ; KUSCH P., MILLEMAN S. et RABI I. I. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 666). — Par la méthode de résonance magnétique déjà décrite, les auteurs ont déterminé sur les molécules des fluorures doubles de K-Gl et Na-Gl le rapport g, moment magnétique/moment angulaire, du noyau $^9_4$Gl ; $g = 0{,}783$. Par le déplacement de la position du minimum de résonance avec l'inversion du champ on trouve que le moment magnétique du noyau est négatif. La valeur du spin de ce noyau est mal connue, mais si l'on admet que celle-ci est 3/2, il en résulterait pour le moment magnétique — 1,175 magnétons nucléaires. M. HAÏSSINSKY.

Sur les groupes de protons émis lors du bombardement de substances hydrogénées par les rayons α ; TSIEN S. T. (*C. R.*, 1939, **208**, 1302). — Les parcours de rayons H naturels produits par les rayons α de Po dans diverses cibles hydrogénées (colophane, acétate de cellulose, paraffine) ont été mesurés sur des clichés obtenus dans une chambre de Wilson ayant un temps d'efficacité de 0,5 environ. On a trouvé l'existence de 6 groupes protoniques distincts dont les parcours sont : 6,2 ; 7,8 ; 10,0 ; 11,7 ; 13,5 et 15,2 cm³. Ces groupes correspondraient aux niveaux de résonance du noyau ^{5}Li, formé lors des collisions des rayons α contre les protons. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion des protons par les protons ; HERB R. G., KERST D. W., PARKINSON D. B. et PLAIN G. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 998-1017). — Les auteurs ont étendu les expériences de Tuve, Heydenburg et Hafstad (qui avaient été faites jusqu'à 900 ekV) en effectuant des mesures avec des faisceaux protoniques d'énergie comprise entre 860 et 2392 ekV. Après une description détaillée du dispositif expérimental, ils exposent les résultats des mesures : à toutes les énergies, la diffusion sous un angle de 15° correspond aux valeurs de Mott, tandis que les rapports entre les sections efficaces observées et celles de Mott augmentent pour les angles plus grands et pour les énergies plus élevées. Ces rapports ont un maximum à 45° et ils décroissent ensuite en accord avec les prévisions théoriques. On a mesuré aussi la diffusion des protons par l'argon et par le krypton. S. DE BENEDETTI.

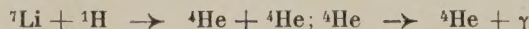
Analyse des expériences sur la diffusion des protons par les protons ; BREIT G., THAXTON H. M. et EISENBUD L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1018-1053). — Très long mémoire (45 pages), consacré à l'analyse des expériences nouvelles effectuées par Herb, Kerst, Parkinson et Plain et par Heydenburg, Hafstad et Tuve. B. KWAL.

La diffusion de résonance des protons par le lithium ; CREUTZ E. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 819-824). — Les protons diffusés par une plaquette épaisse en lithium étaient observés à 156° à l'aide dun compteur à boule. Les protons primaires avaient une énergie comprise entre 272 et 586 ekV. Le nombre de protons diffusés présente un maximum à 460 ekV environ montrant clairement un effet de résonance, et, à peu près à la même énergie, on observe une augmentation brusque des rayons γ émis. Ces résultats indiquent que les rayons γ proviennent de la réaction :



$$^7\text{Li} + {}^1\text{H} \rightarrow {}^8\text{B} ; {}^8\text{Gl} \rightarrow {}^8\text{Gl} + \gamma$$

et non de la réaction :



$$^7\text{Li} + {}^1\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^4\text{He} ; {}^4\text{He} \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$$

L'auteur en déduit aussi que le niveau excité du noyau ^{8}Gl est impair, et qu'il est fort improbable que que la particule α ait un niveau excité au-dessous de 13 MeV. S. DE BENEDETTI.

La désintégration du bore par effet des neutrons lents avec émission de particules α et de protons ; MAURER W. et FISK J. B. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 436-452). — Les auteurs ont étudié, à l'aide d'un amplificateur proportionnel, les coups d'ionisation produits par les neutrons lents dans une chambre d'ionisation remplie de Cl_3B sous différentes pressions. Ces neutrons peuvent produire la désintégration $^{10}_5B(n,d)^9_3Li$, et la réaction $^{10}_5B(n,p)^{10}_4$ Gl qui, tout en étant possible du point de vue énergétique, n'avait pas encore été observée. La nature des particules émises était étudiée en changeant la pression dans la chambre de façon à avoir des indications sur leur parcours. Les auteurs ont trouvé ainsi 5 groupes dont l'énergie de désintégration est 2,90 ; 2,70 ; 2,49 ; 2,26 ; 2,06 (?) MeV, et qui sont attribuables à l'émission de particules α. La valeur 2,90 MeV est en bon accord avec celle qu'on peut calculer à partir des masses des noyaux de la réaction $B(n,\alpha)^7_3Li$,

et correspond à la formation de $^{7}_{3}Li$ dans l'état fondamental ; les niveaux excités de ce noyau seraient donc à 200, 400, 640, 840 (?) ekV. La variation avec la pression des impulsions d'ionisation de petite énergie permet de les attribuer aux protons de la réaction $^{10}_{5}B(n,p)^{10}_{4}Gl$, observée pour la première fois. Ces protons auraient échappé à l'observation à l'appareil de Wilson parce que leur parcours ne diffère pas de celui des particules α. S. DE BENEDETTI.

Recherche de coïncidences dans la désintégration nucléaire du bore par les protons ; FINK K. (*Ann. Physik*, 1939, **34**, 717-739). — On a bombardé une cible mince de bore avec un faisceau de protons (énergie allant jusqu'à 200 ekV) ; les produits de la désintégration étaient observés à 90° par moyen de deux compteurs proportionnels en coïncidence qui enregistraient les particules émises en directions opposées. Le dispositif avait été étalonné avec les deux particules α de la réaction $^{7}Li(p,\alpha)\alpha$. Le nombre de coïncidences observées entre les particules α et les noyaux ^{8}Gl projetés dans la réaction $^{11}B(p,\alpha)^{8}$ Gl est (par rapport au nombre des impulsions simples des deux compteurs) plus petit que le nombre de coïncidences entre les particules α du $^{7}Li + p$. Le noyau ^{8}Gl peut donc se décomposer en deux particules α qui, étant émises dans n'importe quelle direction, n'entrent que rarement dans le compteur. Les coïncidences entre ces deux particules (réaction $^{11}B(p,\alpha)\alpha\alpha$) ont été observées. Leur absorption est en accord avec la valeur de 8,7 MeV pour l'énergie de cette désintégration. Le nombre de coïncidences est plus petit que celui indiqué par le calcul, et l'auteur pense qu'on peut expliquer la différence avec l'hypothèse d'une émission anisotrope des deux particules par rapport à la trajectoire de leurs centres de masse. S. DE BENEDETTI.

La transmutation du nickel en cobalt radioactif sous l'action des neutrons rapides ; LUKÈS R. et PREUCIL J. (*Chemické Listy*, 1939, **33**, 190-193). — On a constaté la transmutation du nickel en cobalt suivant la réaction :



$$^{58\,ou\,60}_{28}Ni + ^{1}_{1}n \rightarrow ^{58\,ou\,60}_{27}Co + ^{1}_{1}H$$

Pour cette réaction il faut utiliser les neutrons rapides et le radiocobalt, formé par cette réaction, à une période très longue. Il est impossible, à présent, de décider lequel des isotopes du nickel subit cette transmutation.

La série des éléments radioactifs de l'actinium et son influence sur les mesures de l'âge géologique ; GROSSE A. V. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 584). — Quelques remarques au sujet du travail de Nier sur l'isotopie d'U et Pb radiogène (*ibid.*, p. 150 et 153 ; cf. 1939, 251 **C. P.**). M. HAÏSSINSKY.

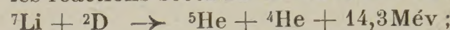
Sur la radioactivité du ^{8}Li ; KITTEL C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 515-519). — L'émission β de la désintégration du ^{8}Li est accompagnée de la décomposition du noyau en deux particules α. La distribution énergétique de ces particules correspond à un spectre continu dont les caractéristiques ne peuvent pas être expliquées avec la théorie de Konopinski-Uhlenbeck sur l'émission β. L'auteur expose une étude sur ce sujet faite à partir de la théorie de Fermi et il trouve qu'une forme approchée de cette théorie est suffisante pour rendre compte de la forme générale de la distribution observée. S. DE BENEDETTI.

Neutrons de rupture de ^{5}He ; STAUB H. et STEPHENS W. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 845-850). — Le spectre neutronique formé par bombardement de Li avec deutons de 0,8 MéV a été déterminé à l'aide d'une chambre à détente sous pression. L'énergie des neutrons a été mesurée par le recul de He et H en tenant compte des conditions géométriques et des sections efficaces de diffusion. Le spectre α a été déterminé à l'aide d'une chambre d'ionisation reliée à un amplificateur proportionnel. Les auteurs concluent d'après la forme de la courbe neutronique intensité énergie qu'en dehors de la réaction principale :



$$^{7}Li + ^{2}D \rightarrow ^{8}Gl + ^{1}n \rightarrow ^{4}He + ^{4}He,$$

les réactions secondaires suivantes ont lieu :



$$^{7}Li + ^{2}D \rightarrow ^{5}He + ^{4}He + 14{,}3\,Mév\ ;$$



$$^{5}He \rightarrow ^{4}He + ^{1}n + 0{,}8\,MéV.$$

La probabilité relative de ces processus, mesurée avec l'amplificateur, est en bon accord avec cette interprétation. M. HAÏSSINSKY.

Etude calorimétrique du rayonnement du dépôt actif du thorium ; WINAND L. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 361-365). — L'auteur a construit, au Laboratoire Curie, un nouveau calorimètre adiabatique de grande précision. Il a mis au point une nouvelle méthode de mesure appelée méthode de température non uniforme. La validité des hypothèses faites est vérifiée au moyen de la mesure de l'énergie dégagée par une source de polonium. L'application simultanée de la méthode de température non uniforme et de la méthode classique de température uniforme, à la mesure de l'énergie dégagée par le dépôt actif du thorium, permet de déterminer l'équivalence milligramme gamma ←→ millicurie dans les conditions de mesure du rayonnement gamma employées au Laboratoire Curie. On trouve 1 mg γ équivalent = 1,09 millicurie.

Sur la non existence d'électrons de masse multiple dans l'émission β du radium E ; HAÏSSINSKY M., ROSENBLUM S. et WALEN R. J. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 355-360). — L'hypothèse de Jauncey sur l'existence d'électrons lourds dans le spectre β de Ra *E* est refutée par des expériences utilisant un sélecteur de vitesse type Bucherer amélioré, afin d'éliminer des effets secondaires.

Sur la stabilité des noyaux par rapport à l'émission β ; FUCHS K. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 242). — Si l'on excepte les noyaux les plus légers et les plus lourds, la stabilité des noyaux est liée à la possibilité de la radioactivité β. Il existe un grand nombre de règles, dont l'une énonce, qu'à quelques rares exceptions près, les noyaux contenant un nombre impair de neutrons et de protons sont instables. Cette règle a trouvé une explication qualitative par Bethe et Bacher. En précisant davantage les arguments de Bethe et Bacher, le schéma général des noyaux stable peut être établi d'une manière satisfaisante, sans qu'on ait besoin de préciser le modèle nucléaire. On doit pourtant tenir compte des connaissances actuelles, relatives aux forces nucléaires. L'hypothèse principale concerne l'énergie d'interaction entre deux particules de même espace, se trouvant dans le même état quantique et le caractère de saturation des forces entre les particules dissemblables. Ces hypothèses suffisent pratiquement pour expliquer qualitativement le schéma des noyaux stables. Les calculs numériques concernant la largeur de différentes régions de stabilité sont en bon accord avec les données expérimentales. B. KWAL.

Energies de radiations β molles du rubidium et d'autres corps. Méthode de détermination ; LIBBY W. F. et LEE D. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 245-250). — Un compteur de Geiger et Müller de grandes dimensions et à paroi en grille de Cu est monté

le long de l'axe d'un cylindre métallique rempli de H_2 sous pression réduite. Le corps radioactif à étudier est déposé sur la paroi intérieure du cylindre qui est placé dans un solénoïde. Pour déterminer la limite supérieure d'un spectre β on fait varier le champ magnétique jusqu'à l'annulation du nombre d'impulsions données par le compteur ou, si l'on est en présence d'un rayonnement γ, jusqu'à la constance de ce nombre. Cette méthode serait applicable à la mesure d'énergies électroniques allant jusqu'à 10 kV. Elle a été vérifiée à l'aide de mesures des énergies supérieures de quelques spectres β connus ^{32}P, $MsTh_2$, RaE. ^{40}K etc. Pour les rayons β de Rb la valeur trouvée est 132 ± 20 kV.

M. HAÏSSINSKY.

Les rayons β du mésothorium 1 et du radium D; LEE D. D. et LIBBY W. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 251-259). — La méthode décrite dans l'article précédent est appliquée à la détermination des limites supérieures des spectres de β de MsTh1 et de RaD. Les valeurs trouvées sont respectivement 53 et 25,5 ékV.

M. HAÏSSINSKY.

Etude de l'activité d'un tube de mésothorium exempt de radium; COTELLE S. et WINAND M. L. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 73-77). — L'évolution d'un tube de MTh privé de Ra a été suivie : 1° à l'aide de mesures en rayonnement γ, le dispositif étant le circuit électrométrique à quartz piézoélectrique et grand condensateur ; 2° à l'aide de mesures calorimétriques, le calorimètre étant un tube de plomb mince gainant le tube de MTh. Les mesures en rayonnement γ n'ont décelé que de faibles variations pendant les 3 mois d'évolution. Par contre, les mesures calorimétriques sont très influencées par les rayons α émis par le dépôt actif de RTh formé, alors que l'activité due au rayonnement γ ne représente qu'un effet de fond peu important. Les courbes obtenues montrent que l'évolution du tube est conforme aux prévisions théoriques.

Y. MENAGER.

La variation de l'effet photoélectrique nucléaire avec la longueur d'onde : addendum sur les isotopes radioactifs du sélénium; BOTHE W. et GENTNER W. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 45-64). — Les auteurs décrivent les quelques modifications qu'ils ont apportées à leur installation de haute tension en vue d'augmenter l'intensité des courants protoniques produits par accélération dans l'appareil. Ils ont mis en évidence que les rayons γ de la réaction $^{11}B(p\text{-}\gamma)^{12}C$, dont la raie principale est de 11,8 MéV est capable de provoquer des réactions photonucléaires de nombreux noyaux. Les intensités relatives des produits formés ne sont généralement pas très différentes de celles qui ont été déjà mesurées par les auteurs avec les rayons γ de 17,2 de $Li + p$. Le spectre d'absorption γ des noyaux semble donc être continu sans présenter des sélectivités. La section efficace de la formation de ^{62}Cu est 2,3 fois plus grande avec les γ de Li qu'avec ceux de β : l'absorption nucléaire de ces rayons croîtrait donc avec $h\nu$. Le rapport des isomères de ^{80}Br 18 min/4,5 h. décroît donc avec l'augmentation de l'énergie des rayons γ donc avec l'énergie d'excitation du noyau composé ^{81}Br. Les auteurs en tirent la conclusion que l'isomère de 4,5 h. présente un état métastable conduisant à la formation de l'autre isomère. Avec Se l'effet photonucléaire conduit à la formation de 2 isotopes de 17 et 57 min. Aucun de ceux-ci ne produit un Rd-Br de 2,44 qui a été signalé par Snell. Ce dernier isotope n'a pas été observé non plus par irradiation de Se avec les neutrons lents de Rn + Gl.

M. HAÏSSINSKY.

Sur l'effet nucléaire dans la diffusion des rayons γ; BAY Z. et PAPP G. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 86-91). — Les auteurs ont mesuré les intensités de diffusion des rayons γ de Ra par des feuilles minces de Pb et d'Al en fonction de l'angle de diffusion (de 50 à 140°). Ces mesures montrent que la diffusion nucléaire est indépendante de l'angle. Pour le coefficient de diffusion nucléaire dans Pb on trouve la valeur $x_{Pb} = 11,3 - 14,7.10^{-28}$ cm², et pour coefficient d'absorption atomique $K_{Pb} = 1,14 - 1,52.10^{-24}$ cm², valeur plus grande que celles données par les théories de Bethe et Heitler et de Jaegn et Hulme. M. HAÏSSINSKY.

Sur la répartition d'intensités dans la diffusion Compton des rayons γ; BAY Z. et SZEPESI Z. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 20-28). — L'auteur a mesuré à l'aide d'un compteur et dans les conditions géométriques appropriées, les intensités absolues de rayons γ de Ra, filtrés à travers 2,5 Pb et diffusés entre 50 et 140° par Al. La précision de la méthode employée est évaluée à 3 ou 4 0/0. La variation de la sensibilité du compteur avec la longueur d'onde a été trouvée conforme aux résultats de Droste. Les intensités mesurées sont en accord avec la formule de Klein et Nishina et incompatibles avec celles de Compton et de Breit-Gordon-Dirac.

M. HAÏSSINSKY.

Phénomènes de fluctuation de rayons γ. I; GÜRTLER J. (*Ann. Physik*, 1939, **34**, 561-574). — L'auteur étudie la répartition statitique des impulsions γ d'une source de RaC à l'aide de deux compteurs montés en coïncidence et dont l'un est fixe et l'autre mobile autour d'un axe cylindrique en Pb contenant la source. Les impulsions séparées et en coïncidence sont amplifiées et enregistrées sur une bande de papier imprégnée d'une solution de IK : le courant passant entre 2 électrodes placées sur le papier libère I_2 et produit une trace brune. Les mesures ont été effectuées avec des angles de 20, 45, 90 et 180° entre les 2 compteurs. Elles montrent que le nombre de coïncidences augmente avec la dimunition de l'angle entre les compteurs (pour le même nombre d'impulsions simples). — **II;** FÜRTH R. (*Ann. Physik*, 1939, **34**, 575-584). — Les résultats obtenus par Gürtler (V. extrait précédent) sont en accord avec la formule de Poisson et avec la théorie statistique à condition de tenir compte du pouvoir de résolution de l'appareil enregistreur.

M. HAÏSSINSKY.

Effets secondaires des rayons cosmiques dans le plomb; GRIVET-MEYER Mme T. (*C. R.*, 1939, **208**, 1216). — L'auteur a étudié les gerbes produites dans des écrans de Pb au niveau du sol, à 8 m. et à 28 m. dans le sol. Les mesures sont faites à l'aide de 4 compteurs montés en coïncidence. Les résultats montrent l'existence d'une composante énergique au niveau du sol, qui disparaît complètement au sous-sol. Elle pourrait être attribuée aux électrons provenant de la décomposition des mésotons. M. HAÏSSINSKY.

Le pouvoir d'arrêt du mercure et de l'azote pour les électrons des rayons cosmiques; BARTLETT J. Jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 803-807). — L'absorption des électrons des rayons cosmiques est due à la production de rayonnement γ de freinage et à la création de paires; les sections efficaces de ces phénomènes dépendent de la charge du noyau auprès duquel ils se produisent et de l'effet d'écran exercé par les électrons atomiques, qu'on calcule d'habitude d'après la théorie de Thomas-Fermi. Dans le cas du mercure et de l'azote les fonctions d'onde des électrons atomiques sont bien connues et, pour l'azote, elles diffèrent d'une façon appréciable de celles calculées avec le champ de Thomas-Fermi. L'auteur a revisé les valeurs des sections efficaces pour ces éléments, en prenant en considération les fonctions d'onde exactes. Les résultats ne sont pas très différents de ceux qu'on connaissait précédemment. S. DE BENEDETTI.

Note sur le pouvoir d'arrêt de l'hydrogène ;

Rogers F. T. jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 588). — Des expériences effectuées sur l'énergie de liaison du deuton (*ibid.* p. 263), on tire la conclusion que le pouvoir d'arrêt atomique du deutérium pour des protons d'énergie $\geqslant 0{,}22$ MéV est environ 0,35 (relativement au pouvoir d'arrêt de l'air). M. HAÏSSINSKY.

Sur la destruction du sulfure de zinc par les rayons α; Streck E. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 58-64). — L'auteur a dosé par iodométrie Zn atomique séparé sous l'action des rayons α de Ra dans des échantillons de SZn phosphorescent. Un examen sommaire des résultats obtenus montre qu'une particule α provoque la libération de 17.500 atomes Zn. D'après la diminution de la luminescence on peut admettre que la libération de 10 atomes Zn correspond à la destruction d'un centre phosphorescent; en tenant compte du parcours des rayons α dans SZn et de leur énergie l'auteur conclut que toutes les molécules de SZn rencontrées par une particule α sont décomposées, mais que ce processus n'utilise que 10 0/0 de l'énergie des rayons, le reste étant utilisé probablement pour l'excitation de la luminescence. L'influence des rayons α sur les propriétés phosphorescentes de SZn varie avec le mode de préparation du produit. M. HAÏSSINSKY.

Sur la détonation de l'iodure d'azote sous l'action des rayons α du polonium; Haïssinsky M. et Walen R. J. (*C. R.*, 1939, **208**, 2067-2069). — L'iodure d'azote sec soumis au rayonnement α du polonium détone, instantanément ou après un temps variable selon l'intensité de la source émettrice. Le phénomène peut s'expliquer par un échauffement local d'un grain de la poudre traversé par une particule α; le degré de siccité de l'iodure est un facteur primordial de sa sensibilité. Les mêmes essais faits sur les azotures de Pb, d'Ag et sur le perchlorate de diazo-*m*-nitraniline ont donné des résultats négatifs. Y. MENAGER.

La décomposition radiochimique de l'hydrazine diluée dans beaucoup d'hydrogène; van Tiggelen (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1938, **47**, 577-596).— L'hydrazine diluée dans une atmosphère d'hydrogène se décompose sous l'action des particules α avec formation de NH_3. Deux méthodes ont été suivies selon qu'on mesurait la quantité de NH_3 formée ou la quantité d'hydrazine décomposée. Le rendement ionique de la formation de NH_3 semble augmenter avec la concentration de N_2H_4 jusqu'à une limite voisine de 3,0, au delà de laquelle cette concentration n'a plus aucune influence. Le rapport NH_3 formé/N_2H_4 décomposée a été trouvé égal à 1,2 environ. L'interprétation des résultats fait appel aux réactions secondaires utilisées à propos de la photolyse de NH_3 (*ibid.*, 1937, **46**, 104): elle admet que les particules α, en traversant l'hydrogène, produisent des atomes H qui décomposent N_2H_4. Pourtant il y aura peut-être lieu d'envisager un mécanisme tout différent, du fait que la décomposition de N_2H_4 avec production de NH_3 s'effectue également lorsqu'on remplace H_2 par N_2, comme l'ont déjà établi plusieurs expériences. Y. MENAGER.

Préparation et concentration de l'or radioactif; Majer V. (*Chemické Listy*, 1939, **33**, 130-132). — Pour concentrer l'isotope radioactif de l'or qui se forme aux dépens de l'or ordinaire sous l'influence des neutrons lents, l'auteur propose deux moyens : 1° L'activation du sulfate complexe $[Au(S_2O_3)_2]Na_3$ suivie de l'agitation de ce composé avec Hg métallique, donnant une fraction dans laquelle le rapport entre l'or radioactif et l'or inactif est neuf fois supérieur au rapport existant dans le sulfate initial. 2° D'une façon plus commode, on peut obtenir une concentration dix fois supérieure au moyen du bombardement par les neutrons d'une solution fortement alcaline de Cl_3Au, dans laquelle, au cours de l'activation, une petite quantité d'or colloïdal s'est formée et a coagulé en même temps.

Sur l'« effet vertical » des rayons cosmiques pour un compteur proportionnel; Weisz P. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 364-368). — L'effet vertical d'un compteur est le rapport entre le nombre de coups enregistré avec l'axe vertical et le nombre compté avec l'axe horizontal. On a mesuré cet effet pour un grand compteur rempli de vapeur organique et qui travaillait dans la région du comptage proportionnel. La mesure a été faite pour différentes amplitudes des chocs et on a trouvé que l'effet vertical augmente pour les coups les plus grands; ce résultat est en accord avec ce qu'on peut calculer en considérant la longueur de trajectoire ionisante dans le compteur vertical et horizontal. La comparaison entre les résultats du calcul et de l'expérience montre qu'on peut employer comme compteur proportionnel un compteur du type étudié. S. DE BENEDETTI.

Mesure de neutrons avec des compteurs à trifluorure de bore; Korff S. A. et Danforth W. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 980). — Les auteurs décrivent un type de compteur pour la mesure de neutrons. Le cylindre en cuivre et le fil en tungstène sont enfermés dans un tube en verre dégazé, contenant F_3B sous diverses pressions (2 à 20 cm³). Les neutrons qui produisent la désintégration du bore avec émission de particules α sont comptés ; le rendement est d'environ 0,3 0/0 sous une presion de 11 cm³. Avec ces compteurs on a confirmé l'augmentation rapide avec l'altitude du nombre des neutrons du rayonnement cosmique. S. DE BENEDETTI.

Méthodes de construction des compteurs Geiger-Muller et leur emploi dans les montages à coïncidences; Currau S. C. et Petrzilka V. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 309). — Description des compteurs Geiger-Müller dont la décharge s'éteint d'elle-même grâce à l'emploi des mélanges gazeux contenant des vapeurs d'alcool. La longueur du palier de fonctionnement ne dépend pas de la valeur de la résistance externe. Un fonctionnement stable et des paliers de l'ordre de 200 volts peuvent être obtenus avec une résistance externe de l'ordre de 50.000 ohms seulement. Employés dans un montage à coïncidences, ils permettent l'obtention des pouvoirs de résolution de l'ordre de 10^{-6} sec. B. KWAL.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Sur la théorie de la séparation des isotopes par la diffusion thermique; Furry W. H., Clark J. R. et Onsager L. (*Phys. Rev.*, 1935, **55**, 1083). — La théorie des auteurs s'applique au dispositif à deux tubes concentriques, qui a été employé tout dernièrement par Brender et Bramley. La première partie du mémoire est consacrée à la description du processus de la diffusion thermique et à la discussion des données théoriques à ce sujet. Dans la seconde partie on donne les équations qui décrivent le processus de la convection et de la diffusion et l'on déduit une expression qui donne le transport d'un isotope simple, expression qui est valable pour les propriétés macroscopiques, arbitraires du gaz. Cette expression se simplifie singulièrement dans l'hypothèse, constituant en général une bonne approximation, que la viscosité et la conductibilité du gaz sont proportionnelles à la température absolue. Dans la troisième partie on se sert de l'équation de transfert pour calculer le facteur de séparation et la vitesse d'opération. Deux cas sont

discutés : celui de l'opération discontinue où l'on n'attend pas la réalisation de l'équilibre, et où on vide le réservoir lorsqu'un certain degré d'équilibre est atteint; celui de l'opération continue où l'on soutire une certaine quantité de gaz à tout instant. Les avantages de ces deux méthodes sont comparés. La dernière partie est consacrée à un exemple numérique. Il s'agit de la concentration de l'isotope ^{13}C, en se servant du gaz méthane dans un appareil ayant des dimensions et une puissance modérées.

B. KWAL.

Séparation chimique des isotopes de l'hydrogène; REYERSON L. H., JOHNSON O. et BEMMELS C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1594-1595). — La séparation chimique employée par les auteurs consiste à faire agir l'eau dense contenant encore un peu d'eau légère sur C_2Ca et à faire ensuite la combustion de l'acétylène obtenu; en renouvelant de nombreuses fois le passage de l'eau dense sur C_2Ca, on arrive à obtenir 80 0/0 de OD_2.

M^{m} M. E. RUMPF.

Le rapport deutérium-hydrogène. I. Les densités des eaux naturelles de sources variées; GREENE C. H. et VOSKUYL R. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1342-1349). — La méthode employée pour la comparaison des densités consiste à mesurer la pression à laquelle un flotteur est en équilibre exact dans l'eau; description de l'appareillage complet; flotteur dispositif pour la rentrée et l'aspiration de l'air... Les mesures ont été faites dans un thermostat. Les auteurs ont constaté en déterminant la quantité de deutérium d'un grand nombre d'échantillons d'eau ordinaire de provenances très diverses que leur densité restait constante à 0.18 près. Ils montrent également qu'on doit tenir compte de l'évaporation et de la condensation fractionnée pour la détermination des isotopes des eaux de la terre.

Mme M. E. RUMPF.

Le rapport protium-deutérium et le poids atomique de l'hydrogène; SWARTOUT J. A. et DOLE M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2025-2029). — Préparation, à partir d'eau du lac Michigan, d'une eau constituée par de l'oxygène et de l'hydrogène-1 par la réaction d'échange suivante en phase gazeuse : $H_2 + HOD = HD + HOH$. La densité de cette eau est de $15,5 \pm 0,1$ 0/00 plus faible que celle du lac Michigan, d'où (H (D) = 6970. D'autre part, de l'eau préparée de la même façon à partir de l'eau de l'Océan-Atlantique a une densité de $15,7 \pm 0,2$ 0/00 inférieure à celle de l'eau normale de l'Atlantique et (H)/(D) = 6900. On a brûlé de l'hydrogène 1 pur dans l'air atmosphérique; l'eau obtenue est 6,6 0/00 plus lourde que l'eau normale du lac Michigan, ce qui montre que l'oxygène atmosphérique a un P. A plus élevé de $0,000119 \pm 0,000002$ unités de P. A. On trouve d'après ces mesures pour le P. A. chimique de l'hydrogène la valeur 1,0080 au lieu du 1,0081 adoptée par la Commission Internationale des P. A.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La constance de ^{40}K; BREWER A. K. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 669). — Un examen au spectrographe de masse de l'abondance relative de ^{40}K dans une lave du Vésuve n'a pas permis de déceler de différences avec la teneur dans des argiles de divers terrains. De même l'intensité des rayons β de ClK provenant d'eaux de source de Garatoga est la même que celle trouvée avec ClK de diverses origines commerciales, bien que la teneur minérale de la source indiquée provienne de formations précambriennes très profondes. L'émission β de K n'est donc pas influencée par des processus agissant en surface (rayons cosmiques) et le rapport $^{39}K/^{40}K$ paraît être constant dans la nature.

M. HAÏSSINSKY.

Isotopes du potassium dans les roches à phosphate et dans les sols; BREWER A. K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1597-1599). — L'étude d'un grand nombre de roches de provenance diverse a permis à l'auteur de constater que le rapport $^{39}K/^{41}K$ est presque constant.

Mme M. E. RUMPF.

La séparation d'isotopes pour les recherches de transmutations nucléaires; YATES E. L. (*Proc. roy. Soc.*, 1938, **168**, 148). — L'auteur décrit un spectrographe de masse de simple construction et analogue à celui qui a été utilisé par Oliphant, Shire et Crowther (*ibid.*, 1934, p. 922) pour la séparation des isotopes de Li. Avec un courant de 2 *mA* d'ions Li, il a réussi à déposer en 3 h. 30 μ g. de ^{7}Li pur. Il a également préparé 2 μg. des isotopes ^{10}B, ^{11}B et ^{12}C. La pureté des produits a été vérifiée à l'aide d'expériences de désintégrations artificielles.

M. HAÏSSINSKY.

Différences de packing fraction pour quelques éléments lourds; GRAVES A. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 863-867). — La courbe de défauts de masse présentant plusieurs lacunes en quelques endroits, l'auteur a mesuré, à l'aide du spectrographe de masse de Dempster les différences de packing fraction pour les éléments Pt-Ru-Os, U-Sn, Au-Mo, Ta-Zr, Gd-Cr, Yb-Sr. Utilisant certaines valeurs connues, ces différences ont permis de déterminer les packing-fractions elles-mêmes et de compléter la courbe correspondante. Pour Os on calcule un poids atomique 190,38, qui est encore bien inférieur au poids atomique chimique, 191,5. Par contre, le poids atomique calculé pour Lu 174,96 est en bon accord avec la valeur, 174,98, trouvée récemment par Hönigschmid.

M. HAÏSSINSKY.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Mesures de poids moléculaire et de poids « cybotactiques » de substances résineuses et cristallisées; BENDER H. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1812-1816). — Le mot cybotaxis servant à définir l'état des molécules de résine qui se polymérisent en s'agglomérant en très grand nombre, on propose le terme poids cybotactique pour remplacer le poids moléculaire calculé pour les particule de résines en solution; ce terme rend compte de l'agglomération d'une plus ou moins grande quantité de molécules. On montre en effet que le poids moléculaires d'une résine dans un solvant change quantitativement avec les valeurs numériques de l'équilibre temporaire autant de fois que les conditions changent. Tout nombre représentant un poids moléculaire déterminé pour une résine est défini comme un nombre arbitraire et comme une valeur relative à des particules cybotactiques dont la grandeur dépend des conditions de la mesure. On montre que le poids cybotactique de particules résineuses change lentement en solution liquide surrefroidie. Les expériences sont relatives à des résines formol-phénol dans divers solvants. Cette théorie est applicable aussi aux polymères à l'état vitreux.

Mme M. E. RUMPF.

Poids moléculaire du β-amylose extrait de l'amidon de blé; BECKMANN C. O. et LANDIS Q. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1495-1503). — Emploi d'une ultracentrifugeuse à air du type de Beams avec un dispositif optique de Lamm, permettant la détermination des gradients de concentration par réfraction. Discussion des limites de la méthode de vitesse de sédimentation. Le β-amylose extrait de l'amidon de blé, obtenu après meulage à sec pendant 168 heures, est hétérogène du point de vue de la grosseur des particules. Environ 50 0/0 de la substance a une constante moyenne de sédimentation de $4,0 \times 10^{-13}$, tandis que pour l'ensemble

de la substance, la constante de vitesse reste comprise entre 1,30 et 12×10^{-13}. L'α-amylose d'amidon de blé a une constante de sédimentation de l'ordre de 6000×10^{-13}. On explique par la dimension des particules et l'hydrogénation le comportement de la fraction légère du β-amylose qui précipite et rétrograde facilement. Mme M. E. RUMPF.

Poids moléculaire de l'α-amylodextrine (érythro-granulose) de l'amidon de pomme de terre; Beckmann C. O. et Landis Q. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1504-1507). — Les poids moléculaires des α-amylodextrines préparées à partir de même échantillon d'amidon de pomme de terre varient de 8600 à 29100. L'hétérogénéité des dextrines est parallèle à celle des amyloses qui leur ont donné naissance. En général, les particules sont plus sphériques que les amyloses primitives; on suppose qu'il y a un noyau inattaquable dans les molécules et qu'il soit diversement attaqué suivant les méthodes de broyage de la matière première. Mme M. E. RUMPF.

Vitesse de diffusion et poids moléculaire. I. Les limites de validité de l'équation de diffusion de Stokes-Einstein; Friedman L. et Carpenter P. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1745-1747). — On peut appliquer aux non-électrolytes les 2 équations suivantes :

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{6\pi\eta r} \quad \text{et} \quad M = \frac{4}{3}\pi r^3 d N$$

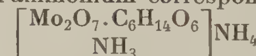
pour calculer le poids moléculaire après des mesures de diffusion. On a appliqué ces équations au mannitol, au lactose, au maltose, au saccharose en utilisant les données des International Critical Tables. D'autre part, on a fait une étude expérimentale de la vitesse de diffusion du glucose. — **Id. II. Effet du p_H sur la dimension des particules dans des solutions de gélatine;** Friedman L. et Klemm K. (*Ibid.*, 1747-1749). — On a étudié l'effet du p_H (variant entre 0,05 et 6,4) sur la vitesse de diffusion de solutions de gélatine. On a mesuré d'autre part l'effet d'une addition de ClH à divers p_H sur le coefficient de diffusion. On trouve ainsi qu'entre p_H 2 et 6,4, il y a seulement un léger changement de dimensions des particules dans une solution de gélatine à 3 0/0 et à 35° C; au-dessous de p_H 2, il y a une rapide diminution de dimensions des particules. Mme M. E. RUMPF.

L'extension de la théorie de la coordination. I. Configuration des composés simples des éléments typiques; Tsuchida R. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 101-106). — D'après Tsuchida toutes les liaisons chimiques sont les covalences coordonnées. Il explique les configurations des composés simples par sa théorie. (Texte en anglais.) K. YAMASAKI.

Densité électronique effective et comportement chimique; Tseou H. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2161-2163). — On montre que beaucoup de propriétés d'un élément dépendent de la densité de ses électrons de valence dans un composé covalent. On appelle cette caractéristique la densité électronique effective et on la détermine par le rapport n/r du nombre n d'électrons de valence et de la valeur r du rayon atomique de covalence du métal. Dans les liaisons double et triple, les rayons de covalence sont plus petits et les densités électroniques effectives sont plus grandes que pour les simples liaisons. Les densités électroniques effectives élevées sont associées à une électronégativité élevée. Les chaînes polyatomiques stables sont associées aux éléments qui ont des densités électroniques effectives intermédiaires. Les liaisons de covalence entre atomes de densités électroniques élevées et faibles dégénèrent en liaisons ioniques. Mme RUMPF-NORDMANN.

Liberté des molécules et points de fusion des halogénures d'alcoyle; Baker W. O. et Smyth C. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1695-1701). — Des mesures de constante diélectrique et de perte dipolaire sur une vaste échelle de températures et de fréquences et relatives au bromure d'isopropyle liquide et solide montrent que les molécules ont une certaine liberté de rotation dans un réseau moléculaire anisotrope et pour un intervalle de 40° au-dessous du P. F. Une étude semblable relative au bromure d'amyle *n* indique que la transformation monotrope à —88,7° et dépassant de 5,9° le P. F., n'amène pas de liberté de rotation décelable. Des mesures nouvelles sur les halogénures de butyle *tert*. et des résultats d'autres auteurs permettent de trouver une corrélation entre les P. F., chaleurs et entropies de fusion des halogénures d'alcoyle et les formes et mobilités des molécules dans les cristaux. Mme M. E. RUMPF.

Sur les complexes ammonio-mannito-dimolybdiques. Détermination de la constitution de l'ion complexe par titrage conductrimétrique; Soubarew-Chatelain Z. (*C. R.*, 1939, **208**, 1652-1654). En solution aqueuse, le dimolybdate acide $(Mo_2O_7)NH_4H$ se combine avec une molécule de mannite en donnant un composé bien cristallisé $2MoO_3, C_6H_{14}O_6, NH_3, OH_2$. Le spectre de diffraction des rayons X et le spectre d'absorption obtenu par réflexion dans l'ultra-violet indiquent la présence du radical $(Mo_2O_7)^{--}$ dissimulé à ses réactifs sensibles habituels. La constitution du complexe a été déterminée par l'étude des diagrammes des variations de conductibilité et pas les mesures de p_H des solutions progressivement neutralisées par un alcali : la formule attribuée est celle d'un acide ammoniomannitodimolybdique $\left[\begin{matrix} Mo_2O_7H \,.\, C_6H_{14}O_6 \\ NH_3 \end{matrix}\right]H$. Le sel neutre d'ammonium correspondant :



$$\left[\begin{matrix} Mo_2O_7 \,.\, C_6H_{14}O_6 \\ NH_3 \end{matrix}\right]NH_4$$

a pu être isolé; il cristallise en gros cristaux d'aspect vitreux très solubles dans l'eau. Y. MENAGER.

Etude quantitative de la méthode de distribution radiale appliquée à l'interprétation des diffractions d'électrons par les molécules des gaz; Degard C. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 770-808). — L'auteur étudie la diffraction des ondes électroniques par les molécules des gaz en considérant successivement les collisions élastiques, les collisions inélastiques et l'effet de température. Il interprète ces expériences au moyen de la méthode de distribution radiale. Il fait entrer dans la formule générale les valeurs de l'intensité diffractée obtenues par un étalonnage direct des enregistrements microphotométriques, et apporte des simplifications importantes au calcul primitif. Il applique ce traitement quantitatif à la molécule de Cl_4C et à la molécule de brome, ce qui l'amène à introduire un facteur de correction qu'il appelle facteur artificiel de température. Il construit les courbes de distribution radiale et donne la signification de la hauteur et de la largeur des maxima dus à l'interférence des atomes diffractants. Il fait un essai de calcul de l'amplitude des vibrations thermiques et termine en indiquant les modifications à apporter à la méthode visuelle de distribution radiale. Y. MENAGER.

Sur la structure du pentachlorure de phosphore en relation avec l'encombrement sphérique des atomes; Moureu H., de Ficquelmont A. M., Magat M. et Wetroff G. (*C. R.*, 1939, **208**, 1579-1581). — En utilisant les notions sur le rayon de liaison, le rayon d'action des atomes, et la distance limite d'ap-

proche, c'est-à-dire la distance réelle d'équilibre au-dessous de laquelle deux atomes donnés se lient nécessairement, les auteurs établissent les prévisions théoriques relatives à la forme et à la stabilité moléculaire de Cl_5P. La structure qu'ils sont ainsi amenés à admettre pour la molécule covalente, structure symétrique en bipyramide trigonale est précisément celle que l'étude expérimentale du spectre Raman et de la diffraction des électrons avait précédemment indiquée.

Y. MENAGER.

Preuve de la structure cyclique de certains composés organiques de la série aliphatique; SMITH H. A. et MC REYNOLDS J. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1963-1970). — Les auteurs ont cherché à rendre compte des propriétés d'acides organiques et d'autres composés organiques ayant 4 ou un plus grand nombre d'atomes de carbone en supposant qu'ils ont une structure cyclique. Les exemples choisis sont les suivants : estérification catalysée des acides gras normaux dans le méthanol: l'étude de l'influence du nombre de C sur la valeur de la constante de vitesse à 25° C montre qu'après 4 atomes de C, l'accroissement de longueur n'influe plus sur la constante. Etude de la saponification d'esters, d'aldéhydes, de carbinols aliphatiques: elle donne des résultats similaires. Examen des constantes de dissociation; on essaie d'expliquer la variation de K avec le nombre d'atomes de carbone avec l'hypothèse de chaînes fermées. Discussion des valeurs du pouvoir rotatoire dans le cas d'esters d'acides aliphatiques; les auteurs tiennent compte dans la comparaison de l'introduction d'un carbone asymétrique de plus. On avait déjà invoqué la formation de cycles pour expliquer l'effet de la longueur des acides aliphatiques normaux sur leur vitesse d'estérification dans le méthanol. L'effet dit « ortho » est certainement dû au même type de structure.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Arrangement des substituants dans les dérivés de la cellulose; SPURLIN H. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2222-2227). — L'auteur considère la cellulose comme une chaîne de glucoses suffisamment longue pour qu'on puisse négliger l'action des groupements terminaux. Il suppose d'autre part que le rapport des réactivités des 3 sortes d'hydroxyle est indépendante du degré de substitution de la chaîne cellulose prise comme un tout ou de l'état de substitution d'hydroxyles voisins ; ce qui revient à faire l'hypothèse que les substituants dans un dérivé de la cellulose sont distribués entre les hydroxyles selon les lois de probabilité.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude, au moyen de la diffraction des électrons, de la structure du benzène, de la pyridine, de la pyrazine, du butadiène-1.3, du cyclopentadiène, du furan, du pyrrole et du thiophène; SCHOMAKER V. et PAULING L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769-1780). — Les résultats obtenus dans cette étude effectuée par diffraction électronique sont les suivants :

	C-H (Å)	C-C (Å)	C-X
Benzène	1,08 ± 0,04	1,36 ± 0,02	
Pyridine	1,09	1,39	1,37 ± 0,03
Pyrazine	1,09	1,39	1,35 ≠ 0,02
Butadiène 1.3	1,06	1,46 ± 0,03	
Cyclopentadiène	1,09	1,46 ± 0,04	1,53
Furan	1,09	1,46	1,41 ± 0,02
Pyrrole	1,09	1,44	1,42 ± 0,02
Thiophène	1,09	1,44	1,74 ± 0,03

La valeur C-C pour C_6H_6 confirme les travaux antérieurs, tandis que la distance C-N dans la pyridine et la pyrazine est plus grande que ce à quoi l'on doit s'attendre d'après la résonance de la forme de Kékulé ; cela doit tenir à une extra-résonance due aux structures ioniques. Les résultats de la diffraction électronique, de la mesure du moment électrique dipolaire, des énergies de résonance et des considérations purement chimiques indiquent toutes l'ordre croissant suivant pour le degré de stabilisation de résonance de ces molécules : furan, pyrrole, thiophène. Pour ces 3 corps, les contributions des structures excitées, autres que celles qui sont caractéristiques des doubles liaisons, sont respectivement de 10, 24 et 34 0/0. Quant au thiophène, une structure avec 10 électrons sur l'orbite de l'atome de soufre permet de mieux expliquer les résultats obtenus.

	C=C	Angles C×C	XC=C	C=C-C
Benzène		Angles de 120°		
Pyridine		Angles de 120°		
Pyrazine		Angles de 120°		
Butadiène 1.3	1,35 ± 0,02			124
Cyclopentadiène	1,35	101 ± 4°	109 ± 3	140 ± 2
Furan	1,35	107	109	107
Pyrrole	1,35	105	110	105
Thiophène	1,35	91	112	113

Mme M. E. RUMPF.

Polarisations diélectriques des solutions de méthanol dans le dioxane 1.4. Moment polaire du méthanol; BENOIT J. et NEY G. (*C. R.*, 1939, **208**, 1888-1890). — On a mesuré les constantes diélectriques et les densités des solutions de CH_4O dans le dioxane 1.4. Les courbes tracées d'après ces données ont fourni les valeurs de la polarisation des solutions. L'extrapolation pour une dilution infinie a permis de calculer la réfraction moléculaire optique. Enfin, par application de la théorie de Debye, on a évalué le moment polaire de CH_4O, qu'on a trouvé égal à $(1,84 \pm 0,01).10^{-18}$; cette valeur est supérieure à celle que donnent les mesures sur la vapeur ou les solutions dans C_6H_6 ou CCl_4.

Y. MENAGER.

Les propriétés magnétiques de la myoglobine et de la ferrimyoglobine et leur influence sur le problème de l'existence d'interactions magnétiques dans l'hémoglobine; TAYLOR D. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2150-2154). — L'auteur a mesuré les moments magnétiques des atomes de fer de la ferromyoglobine et de la ferrimyoglobine ; ils sont respectivement 5,46 et 5,85 magnétons de Bohr. Ces valeurs indiquent que les atomes de fer sont tenus essentiellement par des liaisons ioniques dans ces deux substances. L'accord de ces moments magnétiques avec ceux qu'on a calculé pour les composés analogues de l'hémoglobine amène à conclure qu'il n'y a pas d'interactions magnétiques entre les quatre hèmes de l'hémoglobine.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Susceptibilité magnétique à basse température du fluorure manganeux; BIZETTE H. et BELLING TSAÏ (*C. R.*, 1939, **209**, 205-206). — Un échantillon de Fe_2Mn cristallisé en belles aiguilles rosées a été préparé par refroidissement d'un mélange fondu de fluorure amorphe et de Cl_2Mn. L'étude de sa susceptibilité magnétique en fonction de la température montre qu'il possède un point de transition à — 201° C. Pour les températures comprises entre ce point et la température ambiante, la susceptibilité diminue quand la température s'élève; pour les températures inférieures à — 201° C., elle diminue avec la température et croît très légèrement avec le champ. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus avec OMn (*ibid.*, 1938, **207**, 449).

Y. MENAGER.

Inactivité optique de la gélatine à l'état adsorbé sur les surfaces de séparation liquide-liquide, et application à la mesure de l'adsorption; MARWANI C. S. et SIDHWA J. B. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1938, **15**, 65-72). — Lorsqu'on mesure le pouvoir rotatoire

des émulsions transparentes d'acétate d'amyle dans les sols gélatine-eau-glycérine, et que l'on compare les valeurs trouvées avec celles que permet de calculer la formule de Beer pour les mélanges, on constate que les valeurs théoriques sont toujours supérieures aux valeurs expérimentales. D'où l'on doit conclure que les particules de gélatine adsorbées par les globules huileux deviennent optiquement inactifs. Cette propriété a été utilisée pour la mesure de l'adsorption de la gélatine à la surface de séparation liquide-liquide dans les émulsions laiteuses rendues transparentes par l'addition de glycérine. On déduit de la différence entre la valeur calculée et la valeur observée du pouvoir rotatoire la quantité de gélatine adsorbée par gramme d'huile. L'expérience montre que cette quantité est sensiblement constante lorsque la quantité d'absorbant varie, mais qu'elle croît en même temps que la concentration initiale. Il faut signaler que cette perte d'activité optique de la gélatine adsorbée n'est que temporaire. (Texte en anglais.) Y. MENAGER.

Phototropie et isomérie photochimique du point de vue magnétique ; BHATNAGAR S. S., KAPUR P. L. et HASHMI M. S. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1938, **15**, 573-582). — Etude des propriétés magnétiques de quelques composés phototropes et photoisomères. Le changement net de la valeur de la susceptibilité magnétique de l'acide cinnamylidène malonique et du thiophosgène, observé par exposition à la lumière, est attribué à la formation d'un polymère tandis que celui de l'*o*-nitrobenzaldéhyde est dû à la formation d'un isomère. La susceptibilité magnétique des aniles et hydrazones ne change pas à la lumière, leur changement de couleur est plutôt dû à un changement d'agrégation. Discussion des théories.

M. GRANDPERRIN.

Propriétés optiques et structure du camphre cyané ; MATHIEU J. P. et RONAYETTE M. (*C. R.*, 1939, **208**, 1567-1569). — Les auteurs ont étudié l'absorption, le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire du camphre cyané en solution dans divers solvants : cyclohexane, benzène, tétrachlorure de C, acétonitrile, oxyde d'éthyle, acide acétique, soude 0,5 *n*. Toutes les solutions présentent un phénomène de mutarotation dû peut-être à une isomérisation ; le groupe carbonyle de la molécule donne toujours une bande bien isolée vers 2900 Å, dont l'étude du dichroïsme circulaire révèle la complexité; enfin le coefficient d'absorption du camphre cyané en solution sodique est environ cent fois plus grand que dans les autres solvants. Y. MENAGER.

L'équilibre entre le paranitrure de phosphore $(PN)_n$ et les molécules biatomiques PN, déduit du spectre de bandes; MOUREU H., ROSEN B. et WETROFF G. (*C. R.*, 1939, **209**, 207-209). — L'étude du spectre d'absorption de la vapeur émise à chaud par la molécule $(PN)_n$ a justifié l'hypothèse de l'existence d'un équilibre $(PN)_n \rightleftarrows n$ PN entre le paranitrure solide et le radical phosphonitrile gazeux : en effet, à partir de 450°, on voit apparaître et augmenter d'intensité la bande d'absorption (0,0), située à 2518 Å, du système $^1\Pi$-$^1\Sigma$ du radical PN, ainsi que les bandes 2605 Å (0,1), 2451 Å (1,0), 2466 Å (2,1) et quelques autres. Du point de vue physique, on peut donc conclure que l'état $^1\Sigma$ est bien l'état normal de la molécule PN, auquel correspond $\omega_e = 1337$ cm⁻¹. Y. MENAGER.

Les bandes d'absorption des complexes métalliques. V. Les sels complexes des éléments transitoires; TSUCHIDA R. et KASHIMOTO S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 347-350). — Les sels complexes ont en général au moins deux d'absorption, d'après Tsuchida, la première bande est due à la transition d'électron dans la couche transitoire d'ion central. Un sel complexe d'élément transitoire a la première bande, mais si la couche transitoire de cet ion central est saturée, comme celle de Cu, le sel complexe de cet élément n'a pas cette première bande, bien qu'il soit l'élément transitoire. La théorie est confirmée par les faits que $[Ag(CN)_2]K$, $[Cu(CN)_4]K_2$, $[Zn(CN)_4]K_2$ et $[HgI_4]K_2$ n'ont pas cette première bande.

K. YAMASAKI.

Absorption ultra-violette des corps solides polymorphes; BERTON A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1898-1900). — Au moyen des spectres d'absorption par réflexion de poudres, l'auteur a fait une étude comparative de plusieurs formes différemment condensées d'un même composé solide minéral ou organique : anthracène et dianthracène ; — acétaldéhyde, paraldéhyde et métaldéhyde; — SZn, wurtzite hexagonale et blende cubique; — As_2O_3 vitreux et hexagonal; — Sb_2O_3 orthorhombique et cubique ; — Bi_2O_3 orthorhombique et cubique ; — TiO_2, rutile quadratique et anatase quadratique. D'une manière générale, la forme la moins dense et la plus instable à chaud, qui est souvent aussi la plus soluble et la plus active chimiquement, est celle qui donne l'absorption la plus intense vers les grandes longueurs d'onde. Dans le cas des substances minérales, ces propriétés pourraient s'expliquer par un couplage plus lâche entre les atomes.

Y. MENAGER.

Interprétation et classement des spectres d'absorption dans l'ultra-violet des iodures de propyle et de butyle normaux; MILAZZO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 747-763). — On donne un classement possible du spectre d'absorption dans l'ultra-violet des iodures de propyle et de butyle normaux, en les comparant à ceux des iodures de méthyle et d'éthyle. On a identifié la bande O'O et les oscillations qui concourent à la formation de tout le spectre tant à l'état normal qu'à l'état excité. D'autre part, on a essayé d'attribuer les fréquences observées à des oscillations déterminées à l'intérieur de la molécule. — **Interprétation et classement des spectres d'absorption dans l'ultra-violet des iodures d'isopropyle et de butyle tertiaire ;** ID. (*Ibid.*, 1938, **68**, 763-778). — Exposé d'un classement du spectre d'absorption des iodures d'isopropyle et de butyle tertiaire, par comparaison avec ceux des autres iodures alkyliques étudiés jusqu'ici Après identification des diverses bandes O'O et des oscillations qui concourent à former le spectre, on tente d'attribuer les différentes oscillations à des mouvements moléculaires déterminés, en montrant que dans ces deux composés on se trouve en présence d'une série d'oscillations auxquelles l'atome d'iode ne prend pas part. Les oscillations de l'iodure de butyle tertiaire trouvées par absorption dans l'ultra-violet permettent de compléter le spectre d'oscillations de ce composé. G. LAPLACE.

Emission de rayonnement ultra-violet et thermolyse de l'azoture de thallium ; AUDUBERT R. et RACZ C. (*C. R.*, 1939, **208**, 1810-1811). — On a étudié la thermolyse de N_3Tl au moyen d'un photocompteur à ICu dans différentes atmosphères. Dans l'azote, quelles que soient la pression et les conditions de l'expérience, on n'observe aucun rayonnement décelable. Dans l'oxygène ou dans l'air, l'émission est fonction de la pression de O_2 : elle est nulle dans une atmosphère raréfiée, et apparaît à une température de $206° \pm 5°$ si la pression initiale d'oxygène est comprise entre 2 et 10 mm. de Hg, et à $267° \pm 3°$ si cette pression est supérieure à 10 mm. de Hg. L'existence de processus de dissociation fonction de la pression d'oxygène est confirmée par la détermination des énergies d'activation. Pour le phénomène observé à une pression inférieure à 10 mm. de Hg, on retrouve sensiblement les

deux énergies d'activation des azotures précédemment étudiés. Pour le phénomène observé à une pression supérieure à 10 mm. de Hg, le processus émetteur doit être lié à un mécanisme portant sur l'azote, ce qui confirme l'étude des bandes d'émission. Y. MENAGER.

Sur l'émission du rayonnement ultra-violet par l'électrolyse de solutions d'acide azothydrique et d'azoture de sodium; AUDUBERT R. et VERDIER E. T. (*C. R.*, 1939, **208**, 1984-1986). — L'électrolyse de N_3H et de N_3Na, qui contiennent en solution des ions N_3, a été étudiée au moyen d'un photocompteur à lCu ayant son maximum de sensibilité spectrale à 2350 Å. On observe une émission anodique variant avec le potentiel de l'anode et avec l'intensité du courant selon une relation exponentielle déjà vérifiée dans la polarisation anodique de l'Al. L'analyse du rayonnement émis, faite à l'aide d'un monochromateur à optique de quartz, donne des bandes très voisines de celles qui ont été obtenues dans les cas de thermolyse des azotures. Ce fait semble prouver que l'émission est due ici encore à la présence dans le radical N_3 d'un groupement N-N activé électroniquement. Y. MENAGER.

Spectres d'absorption ultraviolets de vapeurs de l'acide salicylique et du salicylate de lithium; CHONG SHIN-PIAW (*C. R.*, 1939, **208**, 1563-1565). — La vapeur de l'acide salicylique et celle du salicylate de Li ont trois spectres très voisins, qui présentent trois régions d'absorption dans l'ultraviolet ordinaire. On donne les positions des bandes, leurs nombres d'onde dans le vide, les intervalles entre certaines bandes et les minima qui séparent les différentes régions d'absorption. Les résultats semblent confirmer l'hypothèse faite d'un effet de dissociation électrolytique dans les solutions aqueuses des mêmes composés (*ibid.*, 1939, **208**, 1292), et permettent de préciser la provenance des différentes bandes observées. Les spectres des vapeurs des salicylates de Na et de K n'ont pu être étudiés, car ces vapeurs se décomposent dès leur production. Y. MENAGER.

Rotation interne et résonance pour les hydrocarbures; GORIN E., WALTER J. et EYRING H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1877-1886). — Discussion du problème de la rotation restreinte autour de la liaison C-C de C_2H_6; on montre que les répulsions entre atomes d'hydrogène ne peuvent seules rendre compte du seuil de 3000 cal. On étudie l'effet de la distorsion de la symétrie sphérique autour des atomes de carbone due aux perturbations apportées par les atomes d'hydrogène; on montre que cet effet tend à rendre la forme opposée plus stable; mais que lui non plus ne peut rendre compte d'un seuil aussi élevé. On considère alors l'effet de résonance avec des structures à doubles liaisons et on montre qu'avec quelques hypothèses concernant la façon dont les intégrales d'échanges entre les orbites du carbone dépendent des angles, la structure opposée est stable avec un seuil atteignant 0,7 à 1,9 k.cal.; en ajoutant encore l'effet de dissymétrie des carbones, on retrouve le seuil de 3 k.cal.. L'effet de résonance avec les structures à double liaison permet aussi d'expliquer l'alternance des propriétés physiques, comme les P. F. des composés à longue chaîne. On discute les preuves expérimentales des structures opposées pour les composés cycliques et les composés à longue chaîne. Mme M. E. RUMPF.

Bandes infrarouges et association pour quelques composés hydroxylés; THOMPSON H. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1396-1400). — Les composés étudiés sont le β-hydroxypropionitrile, le γ-hydroxybutyronitrile, le β-mercaptoéthanol, l'acétonecyanhydrine, l'éthanolamine; description du spectre d'absorption infrarouge entre 8000 et 1100 Å pour ces corps. Dans certains cas, la nature des bandes et l'effet de la température sur elles décèlent l'existence d'association moléculaire à l'état liquide. Dans quelques cas, comme pour l'éthanolamine, on a constaté des effets qu'on n'a pas pu expliquer. Mme M. E. RUMPF.

Les fréquences d'oscillation des nitrates; WILLIAMS D. et DECHERD L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1382-1384). — Etude des bandes d'absorption de NO_3Li, NO_3Na, NO_3K entre 6 et 15,5 μ. Les résultats obtenus sont en accord, sauf pour NO_3K, avec les travaux antérieurs qui n'avaient porté que sur la région 7—9 μ. Les fréquences d'oscillations diminuent lorsque les sels sont en solution; on constate une bande de haute fréquence intense à 7,30 μ pour NO_3Li, 7,40 pour NO_3Na, 7,42 pour NO_3K et une autre bande moins intense respectivement à 11,95 μ, 12,05 μ et 12,08 μ. Comparaison avec les valeurs de fréquences données par le spectre Raman. Mme M. E. RUMPF.

Nouvelles remarques sur les émissions infrarouge de luminescence des éléments rares; SERVIGNE M. (*C. R.*, 1939, **209**, 210-212). — La Note reproduit les spectrogrammes relatifs à la photoluminescence infra-rouge du praséodyme et du néodyme. Il en ressort qu'en ce qui concerne le néodyme, la méthode fournit un test d'une sensibilité bien supérieure à celle de l'émission d'arc et à celle qu'on peut atteindre en utilisant l'absorption des radiations infra-rouges par les ions Nd en solution. La finesse du procédé permet de l'appliquer à la recherche de l'élément dans les terres rares : la Note donne en exemple un spectrogramme relatif à un produit brut, et où la présence abondante et superposée de Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er et Gd n'empêche pas la détection de Nd. Y. MENAGER.

Etude de la transmission de quelques nitriles dans l'infra-rouge lointain; BARCHEWITZ P. et PARODI M. (*C. R.*, 1939, **209**, 30-31). — On a étudié l'absorption des nitriles C_6H_5CN, CCl_2HCN, C_2H_5CN, C_3H_7CN et CH_3CN en solution dans la paraffine. On a trouvé dans tous les cas: une bande à 375-390 cm^{-1} qui qui doit être due à la vibration de déformation de la liaison $C \equiv N$, et une série de bandes à 244-264 cm^{-1}. Il existe en outre pour l'acétonitrile des bandes de fréquences inférieures à 350 cm^{-1} qui peuvent provenir de la rotation de CH_3 autour de l'axe de symétrie de la molécule; cette hypothèse semble appuyée par une certaine concordance des fréquences observées et calculées pour une structure rotationnelle de CH_3CN et CH_3I. Y. MENAGER.

L'absorption dans l'infra-rouge très proche de quelques dérivés du naphtalène; BARCHEWITZ P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1991-1993). — L'auteur a étudié, au moyen d'un spectrographe enregistreur à cellule photoélectrique, les spectres du naphtalène, des méthylnaphtalène, des naphtols et naphtylamines et des chloro- et nitronaphtalènes, dans une région spectrale s'étendant de 0,6 μ à 1 μ. Les résultats confirment l'influence des moments électriques sur les positions des bandes CH, fait déjà indiqué à propos des dérivés des carbures aliphatiques et du benzène. Y. MENAGER.

Sur le spectre infra-rouge de l'acide ascorbique; HEINTZ E. (*C. R.*, 1939, **208**, 1893-1896). — Les spectres infra-rouge, entre 1 μ et 14 μ, de l'acide ascorbique solide (lame sèche sur sel gemme) et en solution (0,4 et 0,1 *m*) sont étudiés et discutés. Il semble qu'aux faibles concentrations l'acide ascorbique soit susceptible de subir une transformation moléculaire, donnant par exemple la forme intermédiaire à carboxyle libre $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH) = C(OH)\text{-}COOH$, déjà

signalée par d'autres auteurs dans l'hydratation de l'acide. Y. MENAGER.

Spectre Raman et structure des acides chlorique, bromique et iodique; FONTEYNE R. (*Naturw. Tyds.*, 1939, **21**, 141-144). — L'examen du spectre Raman des acides chlorique et bromique en solution prouve que ces solutions ne contiennent que des ions ClO_3 et BrO_3 de symétrie C_{3v}. D'après le calcul, la force de valence ainsi que l'angle formé par les côtés de la pyramide et la perpendiculaire sur la base sont plus petits que dans les ions des selt de sodium correspondants. Quant à l'acide iodique, les solutions de même concentration contiennent outre l'ion IO_3 de symétrie C_{3v}, des molécules pseudo-acides $HO\text{-}IO_2$. Les solutions très concentrées semblent contenir en outre des ions I_2O_6. J. E. VERSCHAFFELT.

Etude au moyen de l'effet Raman des solutions de bromure de cadmium. Obtention du spectre Raman complet du cadmiotétrabromure; DELWAULLE M. L., FRANÇOIS F. et WIEMAN J. (*C. R.*, 1939, **208**, 1818-1820). — Des solutions variées de Br_2Cd dans l'eau et dans d'autres solvants ont été soumises à l'effet Raman : dans tous les cas, le spectre comportait la raie 166 cm^{-1} et une autre raie large et intense, bien plus proche de l'excitatrice. Avec des solutions très concentrées et des temps de poses courts, la raie large se dédouble en deux raies de fréquence 53 et 62 cm^{-1}. Enfin, du côté des grandes longueurs d'onde, on observe une raie faible, très proche de la raie 166. Au point de vue de la polarisation, les raies 53 et 62 sont dépolarisées, la raie 166 presque complètement polarisée, et quatrième dépolarisée. La comparaison avec les spectres de l'iodure de Cd et des chlorure et bromure stanniques fait conclure à l'existence en solution des seuls ions complexes $(CdBr_4)^{--}$, de structure tétraédrique, avec Cd au centre du tétraèdre.

Y. MENAGER.

Sur le spectre Raman de la molécule de phosphonitrile trimère $(PNCl_2)_3$; DE FICQUELMONT A. M., MAGAT M. et OCHS Mlle L. (*C.R.*, 1939, **208**, 1900-1903). — Les solutions de $(PNCl_2)_3$ dans Cl_4C et S_2C ont été soumises à l'effet Raman. On a obtenu un spectre de 15 raies, dont 4 certainement polarisées et 4 certainement dépolarisées, les autres probablement dépolarisées. La comparaison avec le nombre total de raies théoriquement prévisibles laisse supposer que la molécule possède une symétrie ternaire, la structure cyclique déjà proposée (*ibid.*, 1937, **204**, 689 et 867).

Y. MENAGER.

Spectres Raman des poudres cristallines. Hydrates; CANALS E. et COLLET H. (*C. R.*, 1939, **209**, 212-214). — Les auteurs décrivent les spectres Raman qu'ils ont obtenus à partir de trois sels hydratés, $SO_4Mg, 7\,OH_2$, $PO_4Na_2H, 12\,OH_2$ et $SO_4Cu, 5\,OH_2$. Le même sel pris à des divers degrés d'hydratation donne des spectres différents; il semble toutefois que, pour un sel donné, les bandes soient d'autant plus étalées que le nombre de molécules d'eau est plus petit.

Y. MENAGER.

Sur le spectre Raman du benzène en lumière circulaire; CABANNES J. et DAURE P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1700-1702). — Pour obtenir une plus grande précision des raies Raman, les auteurs ont éclairé le benzène en lumière circulaire et mesuré le rapport entre l'intensité des circulaire inverse et circulaire directe dans la lumière diffusée selon le rayon incident. Cette méthode, en accroissant la sensibilité, leur a permis d'étudier la polarisation des différentes raies, d'analyser les raies fortes et d'identifier certaines composantes avec des raies de combinaison. Y. MENAGER.

La fonction viscosité. II. Viscosité et constitution; IRANY E. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1734-1739). — L'analyse graphique de valeurs de viscosité montre que les composés chimiques très purs ne sont pas associés à l'état liquide. Il en résulte que les facteurs d'association ordinairement nécessaires étant dérivés de règles impiriques supposant que la viscosité est une propriété additive n'ont pas de sens. L'auteur montre que la fonction générale de la viscosité contient au moins 2 paramètres indépendants de constitution et il s'ensuit qu'il est impossible de donner des constantes atomiques simples de viscosité qui soient additives. Il préconise, non pas l'étude des composés chimiques simples pour élucider ce problème, mais celle de séries de véritables polymères homologues de haut poids moléculaire, comme les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinyliques, les dérivés cellulosiques. Dans ce cas un des paramètres, exprimant le caractère polaire commun à tous les membres de la série, est constant et le 2e paramètre devient additif par constitution. La méthode d'analyse est une extension du principe des échelles de viscosité fonctionnelle dont l'auteur a parlé dans *Ibid.*, p. 1436.

Mme M. E. RUMPF.

Quelques considérations sur le parachor; BOGDAN P. (*C. R.*, 1939, **208**, 2069-2070). — L'auteur définit une grandeur nouvelle qu'il appelle le néoparachor et qu'il désigne par P_n : son expression fournit le parachor P_a d'un liquide en fonction de son point d'ébullition et de son volume moléculaire. Les P_n de nombreux corps organiques ont été calculés. Si on les compare aux parachors P_s calculés d'après les constantes de Sugden, on constate que l'accord $P_n.P_a$ est en général plus satisfaisant que l'accord $P_s.P_a$. L'utilisation simultanée de P_s et de P_n combinée avec les donnée de l'analyse chimique donne la possibilité de fixer le poids moléculaire d'une substance et renseigne immédiatement sur la structure de sa molécule.

Y. MENAGER.

La détermination des parachors des sels inorganiques en solution et leur structure. I. Sels de potassium; LAKHANI-JAMIAT V. et DAROGA RUSTOM P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 37-42). — En modifiant l'équation de Hammick et Andrews, on a calculé, à partir des tensions superficielles et des densités de leurs solutions dans des solvants de parachor connu, le parachor de 15 sels inorganiques de K, dont 9 non encore étudiés à ce point de vue (carbonate, bicarbonate, pyrosulfate, chromate, chlorate, bromate, perchlorate, cyanure et sulfocyanure). L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant. On a trouvé par exemple 110 pour les sels monovalents et 106 pour les sels bivalents contenant deux atomes de K. — **II. Autres sels minéraux en solution aqueuse;** RAY S. K. (*Ibid.*, 1938, **15**, 43-46). — L'étude expérimentale établit que le parachor de certains sels inorganiques en solution aqueuse, $ClNH_4$, $BrNH_4$, NO_3NH_4, ClK, IK, augmente avec la concentration jusqu'à prendre une valeur sensiblement constante. Dans le cas des sels d'ammonium, le parachor théorique n'est atteint que par le bromure, les autres sels fournissent des chiffres inférieurs de 10 unités environ au chiffre théorique. Il faut en conclure que les constantes atomiques de parachor ne valent pas en présence d'ions et qu'un autre système de valeurs doit alors être utilisé.

(Texte en anglais). Y. MENAGER.

La détermination des parachors des sels inorganiques en solution et leur structure. II. Quelques sels de lithium, sodium et rubidium et parachors atomiques des éléments ci-dessus et du césium; LAKHANI J. V. et DAROGA R. P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 519-525). — Détermination des parachors des sels de lithium, sodium et rubidium en appliquant l'équation de Hammick et Andrew, modifiée (cf. *J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 37). Parachor

du BrLi = 112,36 ; parachor de $S_2O_3Na_2$ 5 OH_2 = 315,2 ; parachor de SO_3NaH = 210. Le graphique obtenu en portant le log du numéro atomique en abscisse et le log du parachor en ordonnée est une ligne courbe ; le parachor du césium est, d'après cette courbe, égal à 150. **III. Les parachors de quelques sels de magnésium, strontium et baryum et les parachors atomiques de ces éléments et du radium ;** Id. (*Ibid.*, 1938, **51**, 604-607). — Application de la « méthode en solution » donne pour résultats :

Cl_2Mg, 6 OH_2 = 162,6, $(NO_3)_2Mg$, 6 OH_2 = 238,8, SO_4Mg, 7 OH_2 = 177,62, Cl_2Sr, 6 OH_2 = 191,16, Br_2Sr, 6 OH_3 = 216,4, $(NO_3)_2Sr$, = 266,8, Cl_2Ba = 212,5, $(NO_3)_2Ba$ (à 60°) = 287, les parachors atomiques déduits sont : Mg = 57,7, Sr = 85,78, Ba = 106,2. La courbe log du nombre atomique/log du parachor est aussi, dans le cas des métaux du 2e groupe, une ligne courbe ; le parachor atomique du radium déduit de la courbe = 140.

M. GRANDPERRIN.

PHYSIQUE CRISTALLINE

Etudes sur le vieillissement et la coprécipitation. XXVIII. Ions bivalents avec l'ortho hydrate ferrique en milieu ammoniacal; Kolthoff I. M. et Overholser L. G. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 767-780). — Etude qualitative et quantitative de la coprécipitation des sels de Zn, Ni, Co, Mg, Ca, Mn avec l'ortho hydrate ferrique, en fonction de la concentration en $HONH_4$ et $ClNH_4$. Conditions pour avoir un entraînement négligeable avec Zn, Ni, Mg, Ca (ordre de grandeur : 0 à 0,08 millimolécule par gramme de O_3Fe_2); Co et Mn sont toujours entraînés en quantité nette (0,3 à 0,7 millimolécule par gramme de O_3Fe_2). Influence de la température jusqu'à 98° C.

P. HENRY.

Etude du vieillissement et de la coprécipitation. XXVI. La coprécipitation du chlorure d'argent avec du bromure d'argent colloïdal et floculé; Kolthoff I. M. et Eggertsen F. T. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1036-1040). — Lorsqu'on ajoute NO_3Ag à un mélange de bromure et de chlorure dans des conditions telles que les particules restent en solution colloïdale, on constate une répartition homogène des halogénures entre le solide et la solution. La présence de nitrobenzène pendant la précipitation n'affecte pas le temps nécessaire pour que l'équilibre soit atteint. Lorsque NO_3Ag est ajouté dans des conditions telles que le précipité est floculé instantanément, il se forme des cristaux mixtes hétérogènes. Lorsque Ag^+ est ajouté lentement, la répartition se rapproche de celle qu'on peut calculer par l'équation de Doerner et Hoskins, mais elle n'atteint pas exactement la même valeur à cause du vieillissement du précipité et de l'effet d'un excès local possible de NO_3Ag. L'équilibre homogène n'est atteint qu'au bout d'une longue agitation du précipité avec la liqueur surnageante. Lorsque les particules sont vieillies dans l'état colloïdal plusieurs heures, et que la composition de la phase liquide change au bout de ce temps, le solide est en équilibre avec le liquide presque instantanément. La grande vitesse d'échange a été attribuée à une grande mobilité thermique des ions Ag^+ et Br^- dans les particules colloïdales. La coprécipitation de ClAg avec BrAg diminue lorsque la température s'abaisse pendant la précipitation.

Mme M. E. RUMPF.

Mâcles du quartz α après séjour temporaire sous la forme β; Perez J. P. (*C. R.*, 1939, **209**, 173-175). — Les modifications de groupement cristallographique produites par un chauffage dépassant le point de transformation α ⇄ β (575° C.) ont été étudiées sur des échantillons de quartz du Brésil présentant des mâcles. Les expériences ont porté sur des lames homogènes, sur des lames d'hétérogénéité naturelle présentant des mâcles de même rotation ou de rotation inverse, enfin sur des lames d'hétérogénéité artificielle provoquée par un traitement antérieur. L'auteur étudie dans tous les cas le déplacement des frontières de transformation et des frontières optiques.

Y. MENAGER.

Potentiels d'écoulement dans le sulfate de baryum et antagonisme ionique; Ruyssen R. (*Naturwt. Tyds.*, 1939, **21**, 79-80). — L'auteur expose une méthode de préparation de cristaux de SO_4Ba convenant à la mesure de potentiels d'écoulement à travers des diaphragmes formés par cette substance. Aux basses concentrations employées, il y a un antagonisme net entre ClK et Cl_2Ba, antagonisme qui ne s'explique pas par une différence d'activité des ions. Aux concentrations élevées, ClK en fort excès produit une inversion de charge et l'on doit admettre une désorption et un déplacement de l'ion baryum.

J. E. VERSCHAFFELT.

Expériences sur l'adsorption effectuées avec un échantillon de sulfate de baryum mis à notre disposition par Mlle de Brouckère; Kolthoff I. M. et Bushey A. H. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 689-701). — Ce sulfate, soumis à un chauffage progressif entre 100° et 300°, diminue de poids de façon continue. De leurs observations les auteurs déduisent que ces pertes doivent être attribuées à une libération lente de l'eau occluse et non pas à de l'eau adsorbée ; la quantité de cette eau adsorbée en couche monomoléculaire est estimée inférieure à 0,4 milligramme par gramme. Aucune adsorption mesurable de ClK, en solution aqueuse 0,001 *m* et 3,0 *m*, n'a pu être décelée. La surface spécifique de SO_4Ba, déterminée par la méthode au violet de laine et par la méthode au chromate, a été trouvée de 2,5 m² en moyenne. Tous ces résultats présentent une extrême discordance avec ceux qu'a obtenus sur le même produit Mlle de Brouckère. **Sur les propriétés adsorbantes du sulfate de baryum ;** De Brouckère L. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 702-716). — Les contradictions signalées par les travaux de Kolthoff et Bushey sont imputables à une modification des propriétés des cristaux, modification qu'ont dû apporter ces auteurs au cours des opérations préliminaires à leurs expériences, et qui est manifestée par l'hygrospicité beaucoup plus élevée de leur produit. L'introduction d'une impureté, eau occluse ou alcool adsorbé, explique parfaitement, d'une part la courbe de dessiccation continue, d'autre part la dissimulation de l'adsorption de l'eau et de ClK, masquée par ce phénomène et réduite du fait de la diminution de surface causée par le colmatage des cristaux.

Y. MENAGER.

Structure cristalline du trisulfure d'antimoine synthétique; Klug H. P. et Heisig G. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1920-1921). — S_3Sb_2 rouge a été préparé par passage de SH_2 dans une solution de Cl_3Sb dans ClH et contenant de l'acide tartrique; par chauffage à 115° C, il se transforme en la variété noire. La variété rouge est amorphe d'après les diagrammes de rayons X, tandis que la variété noire a un diagramme identique à celui de la stibnite naturelle.

Mme M. E. RUMPF.

La structure cristalline de Cl_3CdNH_4 et Cl_3CdRb; Mac Gillavry C. H., Nijveld H., Dierdorp S. et Karsten J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*,

1939, **58**, 193). — Les structures cristallines des composés isomorphes Cl_3CdNH_4 et Cl_3CdRb ont été déterminées au moyen des synthèses de Patterson et de Fourier. Ces structures appartiennent à un nouveau type ABX_3. (Texte en allemand.) M. MARQUIS.

Kröhnkite et natrochalcite du Chili; PALACHE C. (*Amer. J. Sc.*, 1939, **237**, 447-455). — Etude de deux sulfates doubles de cuivre et de sodium de Chuquicamata : la kröhnkite et la natrochalcite. Un examen aux rayons X a permis de changer la position cristallographique de la kröhnkite et d'adopter celle donnée par Darapsky. On en décrit quelques nouvelles formes et une redétermination du poids spécifique donne pour celui-ci 2,90. Dans le cas de la natrochalcite, l'étude cristallographique s'est bornée à des mesures des cristaux et à un examen aux rayons X et aucune erreur n'a été relevée. Il n'y a que le poids spécifique, qui, comme dans le cas de la kröhnkite, était trop faible et qui a été trouvé égal à 3,476.

G. LAPLACE.

Structures de fluorures complexes. L'heptafluocolombate et l'heptafluotantalate de potassium. Configuration des ions heptafluocolombate et heptafluotantalate; HOARD J. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1252-1259). — On montre, au moyen des rayons X que les cristaux isomorphes d'heptafluocolombate de potassium et d'heptafluotantalate de potassium ont approximativement des mailles élémentaires monocliniques (pseudoorthorhombiques) presque identiques, de dimensions $a_0 = 5{,}85$ Å, $b_0 = 12{,}67$ Å, $c_0 = 8{,}50$ Å, $\beta = 90°$, groupe spatial : C^5_{2h}-$P2_{2_1/c}$, contenant 4 molécules. Une projection de Patterson sur les plans (100), utilisant les intensités estimées à l'œil d'après d'excellentes photographies donne sans aucune ambiguïté les valeurs approchées des paramètres y et z des atomes de K, Cb, Ta. Ces résultats permettent de déterminer les phases de toutes les amplitudes (O*kl*) importantes, La structure est un aggrégat d'ions K^+, $F_7Cb^{=}$ et $F_7Ta^{=}$. Le groupe spatial n'ayant aucune symétrie, les ions $F_7Cb^{=}$ et $F_7Ta^{=}$ ont apparemment la symétrie C^v_2-mm., alors que l'ion $F_7Zr^{\equiv}$ a la symétrie C^v_3-3 m.

Mme M. E. RUMPF.

La structure cristalline de l'enneahydrate du bromate de néodyme; HELMHOLZ L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1544-1550). — On a déterminé la structure de $(BrO_3)_3Nd.9OH_2$: les neuf molécules de OH_2 sont coordinées autour de l'ion de Nd, six étant aux 6 sommets d'un prisme triangulaire et les 3 autres extérieures aux faces du prisme. On a trouvé que la distance entre Nd et chaque molécule d'eau était la même et égale à $2{,}50 \pm 0{,}05$ Å. La symétrie de $(OH_2)_9Nd$, indépendamment des $3BrO_3$ est approximativement celle de D_{3h}. La détermination du groupe spatial donne la symétrie C_{3v} pour l'ion Nd^{+++} et son entourage. On a trouvé que la distance Br-O pour le groupe bromate était $1{,}74 \pm 0{,}07$ Å, en accord avec la valeur 1,78 Å de Hamilton. Mme M. E. RUMPF.

Etude des cristaux de p-nitraniline et de p-nitrotoluène par la méthode aux rayons X du cristal tournant; PRASAD M. et MERCHANT R. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 47-52). — Les mesures obtenues photographiquement à partir des trois axes cristallographiques fournissent les dimensions suivantes de maille élémentaire pour chacune des substances : *p*-nitraniline (cristaux jaunes brillants dans $CHCl_3$, système prismatique monoclinique, F. 147°), 15,31 Å, 6,085 Å, 8,36 Å ; $\beta = 126°{,}11'$; *p*-nitrotoluène (cristaux dans le mélange alcool-éther, se sublimant rapidement à l'air, système orthorhombique bipyramidal) 6,41 Å, 14,10 Å, 15,39 Å. — **Détermination de la structure spatiale des cristaux de o- et p-benzotoluide par la méthode aux rayons X du cristal tournant;** PRASAD M. et KHAN A. B. (*Ibid.*, p. 53-58). — Les dimensions suivantes ont été trouvées pour la maille élémentaire : *p*-benzotoluide (cristaux transparents incolores dans un mélange acétate d'éthyle-alcool, système orthorhombique bipyramidal, F. 143-144°), $a = 26{,}116$ A. U., $b = 9{,}117$ A. U., $c = 9{,}87$ A. U. ; *o*-benzotoluide (cristaux transparents incolores dans un mélange acétone-alcool, système rhombique pyramidal, F. 157°), $a = 30{,}54$ A. U., $b = 8{,}24$ A. U., $c = 9{,}246$ A. U. (Texte en anglais.) Y. MENAGER.

Structure des matières céramiques poreuses; TAVASCI B. (*Chemica e industria*, 1939, **21**, 329-337). — Etant donné l'impossibilité de l'étude de la structure physique des matières céramiques poreuses par l'observation microscopique par transparence, on a recouru à l'observation microscopique par réflexion. Après avoir analysé les obstacles qui s'y opposent on s'est attaché à les éliminer. La méthode ainsi mise au point a été appliquée à l'observation de la structure physique d'une terre forte, puis à l'étude des transformations de deux échantillons d'argile sous l'action de la chaleur. On a montré qu'il était possible de réaliser une analyse rationnelle de l'argile par voie microscopique.

G. LAPLACE.

Une théorie de la structure liquide; IRANY E. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1436-1443). — La structure des liquides devant être intermédiaire entre celle des solides (caractérisés par 3 dimensions) et celle des gaz (sans orientation ni dimension), l'auteur suppose que les liquides sont des systèmes de 2 phases en équilibre ; l'une, dont la surface offre un exemple, est constituée par une structure à réseau moléculaire à 2 dimensions, l'autre occupe les espaces entre les vides de la première à la manière d'un gaz. L'équilibre entre ces 2 phases dépend de la température et non de la pression. L'auteur donne une équation de l'état liquide en fonction de la température absolue T, du volume V, de la pression extérieure P_e, de la tension superficielle γ, de la viscosité η :

$$\left(\frac{K\gamma}{\sqrt[3]{V}} + P_e\right)\left[\frac{V}{1 - \frac{V-b}{a}\sqrt{\gamma(\eta - CP_e)}} - b\right] = RT$$

où a, b, c sont des constantes caractéristiques du liquide, K, R des constantes universelles (K constante caractéristique du liquide). On donne les 3 fonctions viscosité dérivées de cette équation ; ces fonctions sont en accord avec les résultats expérimentaux pour un grand nombre de liquides pur ou en mélange.

Mme M. E. RUMPF.

Relation entre la fluidité, la température et la constitution chimique des liquides purs; BINGHAM E. C. et STOOKEY S. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1625-1630). — Les auteurs emploient une équation du type suivant :

$$\varphi/T = As + \alpha T\, 10^{(\beta/M - \gamma/M^{s})}$$

reliant φ, fluidité en poises réciproques, T, température absolue, M poids moléculaire de la substance, α, β, γ, constantes et ils l'ont appliqué à des séries d'iodures et de bromures d'alcoyle, d'hydrocarbures aliphatiques normaux et iso, de mercaptans primaires et secondaires. Ils ont appliqué dans des cas individuels (non pas aux séries) une équation plus simple, de la forme : $\varphi/T = a + bT + \ldots$ Pour les liquides anormaux (acides et alcools aliphatiques), ils ont montré que l'équation simple linéaire en T s'applique sans doute à cause de la formation des composés stables d'association ; elle s'applique moins bien aux alcools. La fluidité observée de l'eau correspond à 2 tronçons de droite φ/T en fonction de T. Mme M. E. RUMPF.

Recherches piézométriques. V. Contribution à l'étude sous pression des liquides anisotropes; ROBBERECHT J. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **47**, 597-639).— Résumé d'une thèse comportant la détermination du point de fusion, du point de transformation et des dt/dp correspondants d'un certain nombre de composés et mélanges de composés présentant une phase liquide anisotrope. Les observations ont porté d'une part sur les esters de la cholestérine, le *p*-azoxyanisol, le *p*-azoxybenzoate d'éthyle, les éthylcarbonates de *p*-azophénol et de *p*-azoxyphénol, l'anisalaminoacétophénone, et d'autre part sur les mélanges binaires de certains de ces corps. Les résultats établissent que : 1° la température de transformation s'élève toujours plus vite que la température de fusion ; 2° les dt/dp de fusion varient d'une substance à l'autre, tandis que les dt/dp de transformation ont une valeur sensiblement constante voisine de 0,05 ; 3° les dt/dp de transformation sont moins élevés aux faibles pressions qu'aux pressions fortes atteignant 1000 kg/cm²; 4° l'étude sous pression des corps purs et des mélanges binaires permet de déterminer par extrapolation, dans le cas où il n'est pas mesurable à la pression ordinaire, le point de transformation métastable liquide anisotrope-liquide isotrope.
Y. MENAGER.

Sur le mécanisme de la déformation et sur la structure fine de la cellulose hydratée; HERMANS P. H. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 107-124). — L'auteur s'est proposé de coordonner les propriétés mécaniques des filaments artificiels de cellulose. D'un ensemble de courbes qui décrivent la résistance à l'étirement des filaments de viscose dont le gonflement avait été déterminé, l'auteur déduit l'utilité de la distinction suivante : une *série homologue* de filaments serait celle où les molécules seraient orientées après avoir été étirées lorsque le degré de gonflement reste constant; une *série pseudo-homologue* serait celle où le gonflement ne reste pas constant. M. CATOIRE.

Structure en réseau de la cellulose gonflée étant hydratée; HERMANS P. H. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 245-254). — Les radiogrammes de fibres de cellulose hydratée ayant subi un gonflement jusqu'à 600 0/0 et ayant été étirés jusqu'à 120 0/0 montrent que la théorie du mécanisme de déformation de structure en réseau précédemment exposée par l'auteur n'est valable que lorsque l'étirement ne dépasse pas 80 0/0. M. CATOIRE.

Etude par la diffraction des rayons X du gonflement de fibres cellulosiques par plusieurs hydroxydes quaternaires d'ammonium; SISSON W. A. et SAUER W. R. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 687-699). — Les fibres de cellulose, naturelle ou mercerisée, soumises à l'action de corps tels que NR_4OH (R = radical organique) augmentent de diamètre et donnent un nouveau spectre de rayons X (planches donnant les photographies et les dimensions cristallines); l'explication est que la fibre est composée d'une matière intercristalline qui gonfle indéfiniment avec le réactif et cause l'augmentation du diamètre et de cellulose cristalline dont le spectre change, d'une façon discontinue, par combinaisons définies avec le réactif. Etude des actions particulières des cinq bases essayées; la cellulose revient toujours à son état primitif par lavage à l'eau acidulée. P. HENRY.

Construction des matières fibreuses. I. Orientation micellaire en fonction du degré d'étirement; OKA S. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 242-245). — Les micelles étant suivant l'auteur susceptibles d'être représentées idéalement comme des ellipsoïdes rigides allongés et dispersés dans un milieu visqueux il est possible d'établir la formule suivante pour noter leur distribution laquelle est surtout valable pour le cas d'ellipsoïdes de rotation (à l'état de désorientation initiale) :

$$I_a = I_o \frac{V^{3\frac{K^2-1}{K^2+1}}}{\left[1 + \left(V^{3\frac{K^2-1}{K^2+1}} - 1\right)\mathrm{Sin}^2\alpha\right]^{3/2}}$$

où I_a désigne la fonction de distribution; V, le degré d'étirement; α, l'angle entre l'axe du bâtonnet et la direction de l'étirement; $k = a/b$ (> 1) le rapport entre le grand et le petit demi-axe. Si l'on néglige l'épaisseur du bâtonnet ($K \rightarrow \infty$) la formule se transforme en celle déjà établie par Kratky. M. CATOIRE.

Courbes d'allongement isothermes et adiabatiques du caoutchouc vulcanisé ; HAUK V. et NEUMANN W. (*Monatsh*, 1938, **72**, 22-30). — On construit les courbes d'allongement pour des échantillons de composition connue et on étudie la relation entre l'allongement et la teneur en S. Variations de l'allongement en fonction du temps et du degré de vulcanisation. La comparaison des courbes isothermes et adiabatiques montre que ces courbes s'éloignent d'autant plus que le degré de vulcanisation est plus grand. H. WAHL.

Films frottés de stéarate de baryum et d'acide stéarique; GERMER L. H. et STORKS K. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 648). — Des films plurimoléculaires de stéarate de baryum et d'acide stéarique ont été déposés sur du chrome poli et sur des faces très lisses de cristaux de carbure de silicium. On frotte ces films avec du papier propre (papier à lentilles), puis on exécute avec eux des diagrammes de diffraction d'électrons par réflexion Les films *fortement frottés* donnent des diagrammes caractéristiques d'une couche unique de molécules dont les axes sont approximativement normaux à la surface; les chaînes hydrocarbonées du stéarates de baryum sont plus nettement orientées que celles de l'acide stéarique; il existe exactement la même différence entre des couches unimoléculaires — non frottées — de stéarate de baryum et d'acide stéarique déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett. L'épaisseur des films frottés, sur support de chrome, mesurée par la méthode optique de Blodgett, a été trouvée égale à l'épaisseur d'une couche unimoléculaire non frottée. Les films *légèrement frottés* peuvent garder plus d'une molécule d'épaisseur. Des films de stéarate de baryum légèrement frottés sont faiblement altérés par la friction; les axes des chaînes hydrocarbonées restent encore normaux à la surface, mais l'arrangement latéral est moins régulier que dans les fils non frottés de même épaisseur. Dans le cas de l'acide stéarique, les molécules subsistant au-dessus de la première assise sont *couchées* par une légère friction dans une direction déterminée et font un angle d'environ 8° avec la surface; elles se rangent en cristaux ayant une structure différente de celle du film ayant la friction. Ces films « basculés » d'acide stéarique sont complètement arrachés par une très légère friction en sens inverse de la première, mais ils sont plus résistants à une légère friction dans la première direction. GUASTALLA

Vitrification et cristallisation de molécules organiques et comportement diélectrique des bromures d'iso-butyle et d'iso-amyle; BAKER W. O. et SMYTH C. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2063-2071). — On a mesuré les constantes diélectriques et les conductances des bromures d'isobutyle et d'isoamyle, avec un pont de capacité et pour des fréquences de 0,5, 5, et 50 kilocycles, à des températures comprises entre — 190° et 30° au-dessus des P. F. respectifs. On a également examiné les substances au microscope polarisant dans ce domaine de température. On trouve

que quand les substances liquides sont refroidies, elles forment des verres qui cristallisent à basse température et dont les propriétés dépendent du degré de cristallisation dû au traitement thermique. L'étude de ces molécules et d'autres étudiées précédemment conduit à des généralisations sur la formation des verres : on conclut que les molécules qui s'agglomèrent effectivement à l'état liquide, mais qui ne forment cependant pas de réseaux isotropes, ont tendance à se vitrifier. De la température pour laquelle les temps de relaxation sont les plus rapprochés, on déduit le point pour lequel les agrégats vitreux commencent à se dissocier.

Mme RUMPF-NORDMANN.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Tendances actuelles des études de cinétique chimique; PIONTELLI R. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 131-139). — Après avoir rappelé les résultats de la cinétique classique (Vant'Hoff, Arrhénius) on passe en revue les principales conquêtes des études modernes sur la cinétique chimique. Ayant exposé l'état actuel de connaissances sur les réactions monomoléculaires, basées sur la théorie des chocs, on considère les réactions bimoléculaires, soit au point de vue de cette dernière théorie, soit en se basant sur les conceptions plus modernes de barrière de potentiel, de complexe activé, etc... Ces dernières théories sont appliquées à quelques exemples de catalyse, de réactions en chaînes, de propriétés photochimiques et électrochimiques.

G. LAPLACE.

Cinétique de la réaction non explosive et explosive entre l'hydrogène et l'oxygène, sensibilisés par le peroxyde d'azote. II.; VON ELBE G. et LEWIS B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1930, **61**, 1350-1355). — Le sauteurs montrent que si la condition pour que l'explosion ait lieu est formulée d'après la théorie thermique, il est impossible de trouver un mécanisme plausible spécifique quelconque pour rendre compte de l'effet de la pression et de la composition du mélange sur la concentration critique supérieure de NO_2, y compris le mécanisme proposé par Foord et Norrish. Comme dans une publication précédente (*Ibid.*, 1937, **59**, 656), on avait utilisé la théorie isothermique des chaînes ramifiées pour trouver un mécanisme spécifique de réaction qui respecte les valeurs trouvées pour les concentrations critiques; on l'a étendu aux observations de Foord et Norrish relatives aux périodes d'induction des réactions explosive et non explosive. On a ainsi une analyse théorique convenable des observations expérimentales.

Mme M. E. RUMPF.

Effet de sel et effet de milieu pour la réaction entre la chlorhydrine d'éthylène et l'ion hydroxyle; WINSTROM L. O. et WARNER J. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1205-1210). — La réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et OH^- a été étudiée; on a trouvé les résultats suivants : en l'absence absolue de CO_2, la réaction est strictement bimoléculaire, sans complication due à des réactions secondaires ou à la réversibilité de la réaction. Les constantes de 2e ordre sont indépendantes des concentrations initiales de chaque réactif pour l'échelle de concentrations examinée. On a étudié la réaction à 0, 15, 25, 35° C dans l'eau et dans des mélanges eau-alcool en proportions variables avec ou sans addition de NO_3Na, NO_3K et on a constaté l'invariabilité des constantes de vitesse pour une échelle très large de force ionique. On remarque que la diminution de la constante diélectrique du solvant augmente la vitesse de la réaction, ce qui est en accord avec la théorie de Harned et Samaras. On a déterminé l'énergie d'activation dans un solvant unique (eau) et dans deux mélanges de grande constance diélectrique: la relation entre les 2 énergies d'activation est en accord avec les prévisions de Svirbely et Warner.

Mme M. E. RUMPF.

Sur la cinétique des hypohalogénites; SKRABAL A. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 223-243). — On montre que les équations de la cinétique des hypohalogénites, en apparence différentes, se réduisent à une seule équation avec 2 constantes de vitesse et à un équilibre mobile.

H. WAHL.

Cinétique de l'acide hyponitreux; STEL E. et PROISL J. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 1-21). — Description d'un appareil pour préparer l'hyponitrite par réduction de nitrite par l'amalgame de Na obtenu électrolytiquement dans le même appareil. On isole l'hyponitrite d'Ag. Discussion des méthodes d'analyse et étude de la décomposition. La réaction globale est : $N_2O_2Na_2 + OH_2 = N_2O + 2\,HONa$. On suit par mesure des variations de pression dans un appareil à potentiel constant et aussi par titrage de l'hyponitrite restant. La réaction est monomoléculaire et on établit les formules :

$$-\,d\,\frac{(N_2O_2)^{--}}{dt} = \frac{d\,(N_2O)}{dt} = \frac{K}{(OH^-)[1+\gamma(OH^-)]}\,(N_2O_2{}^{--})$$

avec à 25° $K = 6.0.10^{-5}$ $\gamma = 2{,}9$
50° $K = 4.0.10^{-3}$ $\gamma = 2{,}0$
55° $K = 7.1.10^{-3}$ $\gamma = 1{,}3$

H. WAHL.

Cinétique de la saponification des esters éthyliques d'acides aliphatiques normaux; SMITH H. A. et LEVENSON H. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1172-1175). — Etude de la saponification des esters éthyléniques des acides CH_3CO_2H, $CH_3.CH_2CO_2H$, $CH_3CH_2CH_2.CO_2H$ à 20, 30, 40 et 50° C. Pour les 2 derniers, les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Evans, mais il n'en est pas de même pour $CH_3CO_2C_2H_5$. L'énergie d'activation de la réaction semble la même pour les trois esters et de l'ordre de 14900 cal/mol. Les variations des constantes de vitesses de réaction quand la longueur de la chaîne carbonée augmente sont dues probablement au facteur *s* de l'équation : $k = s\,Ze^{-\varepsilon/RT}$

Mme M. E. RUMPF.

Cinétique de l'estérification catalysée d'acides aliphatiques substitués par des radicaux méthyle et phényle dans le méthanol; SMITH H. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1176-1180). — On a étudié la cinétique de l'estérification, catalysée par H^+, des 7 acides organiques suivants : isobutyrique, isovalérique, méthyléthylacétique, isocaproïque, phénylacétique, hydrocinnamique et phénylbutyrique. On constate que la vitesse de l'estérification varie quand la substitution de CH_3 a lieu en α ou β. La formation vraisemblable de cycle à 4 atomes de carbone accompagnée de la substitution de CH_3 sur un de ces 4 atomes provoque un plus grand changement dans la vitesse que la substitution seule d'un CH_3. Les constantes de vitesse pour l'estérification catalysée des acides phénylacétique, hydrocinnamique et phénylbutyrique sont essentiellement les mêmes, mais légèrement différentes de celles de l'acide butyrique et de ses homologues supérieurs.

Mme M. E. RUMPF.

Sur les réactions du type $A_{sol} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol}$ et la cinétique de la neutralisation de l'acide benzoïque solide par l'ammoniac gazeux; MARKOWSKA Mme D. et VALENSI G. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1522-1541). — Extension des formules donnant la marche des réactions $A_{sol} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol}$ et établies pour

l'attaque des métaux à haute température, à la fixation de NH_3 ou ClH sur les acides ou bases faibles solides. L'acide benzoïque coulé en plaques minces présente une porosité variable, qui explique la difficile reproductibilité des expériences. Par contre, l'acide benzoïque en aiguilles se comporte comme constant, en tenant compte de la loi de répartition des diamètres. La vitesse de neutralisation passe par un maximum entre 30 et 40° C ; elle est sensiblement proportionnelle à la puissance 0,6 de la pression. L'acide benzoïque pulvérisé et trié par tamisages donne des résultats en désaccord avec les mesures de Hantzsch et Weigner, dont les conditions expérimentales sont reconnues défectueuses.

Effet des groupements polaires sur les vitesses d'estérification des acides benzoïques substitués avec le cyclohexanol ; Hartman R. J., Storms L. B. et Gassmann A. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2167-2169). — Même procédé expérimental que celui de Hartman et Borders, *Ibid.*, 1937, **59**, 2107 ; cf. 1938, 122, **C. P.**, la conceutration de ClH employé est 0,1 *n* et on a travaillé aux températures suivantes : 55, 60, 76 et 75° C $\pm$ 0,01. Les acides dont on étudie l'estérification avec le cyclohexanol, catalysée par H^+, sont les suivants : *o* et *m*-nitro benzoïque, *o*, *m* et *p* toluique, *o* et *m* bromobenzoïque, *o*, *m* et *p* chlorobenzoïque. On constate que la vitesse d'estérification est diminuée par déplacement des électrons vers le groupement carboxyle. On constate un excellent accord entre les valeurs de log *k* pour les réactions d'estérification et les valeurs calculées d'après l'équation de Hammett ; cette équation est donc applicable à l'estérification du cyclohexanol. On voit d'après les résultats de ce travail que dans l'équation d'Arrhénius la valeur de *E* est le facteur principal pour la détermination de la vitesse d'estérification.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La décomposition catalytiqus de l'acide oxalique par le platine-carbonyle colloïdal; Sano I. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 121-130). — La vitesse de décomposition est exprimée par une formule correspondant à une réaction du 1er ordre.

(Texte en anglais.) K. YAMASAKI.

La décomposition thermique en radicaux libres des hydrocarbures contenus dans le pétrole; Evering B. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1400-1405). — On a déterminé la quantité de radicaux libres formés sous des pressions comprises entre 0,25 et 6,0 mm. lors du chauffage aux environs de 1000° C des fractions du pétrole nommées octane, hexane, pentane, butane et propane ; les quantités ont été évaluées d'après la combinaison de ces radicaux libres avec des miroirs de Pb. On constate une diminution rapide de la concentration en radicaux libres avec la pression, mais la complexité des fractions de pétrole étudiées ne permet pas une étude exacte du mécanisme. Le fait de diluer les hydrocarbures avec N_2 et de diminuer le rapport surface/volume n'augmente pas sensiblement la concentration en radicaux libres. D'autre part, le poids moléculaire des hydrocarbures servant de sources de radicaux libres n'a pas d'effet apparent sur la concentration en radicaux libres lorsqu'on étudie les divers hydrocarbures dans des conditions identiques.

Mme M. E. RUMPF.

Etude de l'oxydation de la magnétite; variation de la vitesse d'oxydation au point de Curie; Lille R. (*C. R.*, 1939, **208**, 1891-1893). — La vitesse d'oxydation de la magnétite a été déterminée en mesurant la diminution du coefficient d'aimantation de la poudre, chauffée dans un courant d'oxygène dilué d'azote, diminution causée par la formation de Fe_2O_3, moins magnétique. Une série d'isothermes établit les variations de la vitesse d'oxydation en fonction du temps. D'autre part, la courbe relative aux mêmes variations en fonction de la température de recuit pour une durée donnée présente une chute brusque à 570°, point de Curie de la magnétite, et une seconde anomalie plus faible à 675°, point de Curie de Fe_2O_3.

Y. MENAGER.

Sur l'inflammation spontanée des mélanges d'hexane normal et d'air; Fréling E. et Laffitte P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1905-1907). — Les températures d'inflammation de mélanges variés d'hexane normal et d'air ont été déterminées au pyromètre en silice fondue à des pressions inférieures à 760 mm. On a trouvé deux types de courbes température d'inflammation-pression, correspondant à deux types de flammes. Type A : deux domaines d'inflammation, flammes froides bleues et calmes de 270 à 400°, flammes normales très brillantes au-dessus de 440°, phénomène de luminescence peu intense entre 400 et 500°. Type B : courbes identiques, mais de plus, pour une concentration en hexane inférieure à la concentration stoechiométrique, une pression inférieure à 200 mm. et une température supérieure à 620°, flammes bleues et calmes à très long retard, celui-ci pouvant dépasser 1 heure. Y. MENAGER.

Sur la combustion des mélanges d'hydrocarbures. Mélanges de décahydronaphtalène et de dicyclopentadiène ; Dumanois P., Reutenauer G. et Prettre M. (*C. R.*, 1939, **208**, 1814-1816). — Quelle que soit la composition du mélange, l'inflammation, sous une pression donnée d'oxygène, exige une concentration minimum constante en décaline ; on doit en conclure que, comme la tétraline (*Ibid.*, 1939, **208**, 351), le dicyclopentadiène ne participe pas à la réaction initiale des chaînes responsables de l'inflammation. D'autre part, la concentration maximum en combustible permettant l'explosion est pratiquement constante et indépendante de sa composition ; ici encore, comme la tétraline, le dicyclopentadiène participe à la propagation des chaînes engendrées par la décaline. Mais, à l'opposé de ce qui se passe avec la tétraline, la participation du dicyclopentadiène ralentit fortement la vitesse d'oxydation et retarde l'inflammation des mélanges, même quand il y a entre en faible proportion.

Y. MENAGER.

Pouvoir fluorescent des solutions d'uranine en fonction de leur concentration en ions H^+ ; Boutaric A. et Roy M. (*C. R.*, 1939, **209**, 162-164). — Les variations du pouvoir fluorescent de l'uranine en fonction de l'acidité du milieu ont été étudiées en utilisant diverses solutions-tampons. Les p_H étaient déterminés électrométriquement et les fluorescences comparées à celle d'une solution étalon avec le fluoromètre de F. Perrin. On a trouvé que les pouvoirs fluorescents augmentent d'abord rapidement avec le p_H, puis de moins en moins vite et qu'ils se stabilisent à partir de p_H 8,6. La résorcine exerce une action inhibitrice spécifique, que la méthode précédente permet de caractériser facilement par les valeurs d'un coefficient numérique. Par contre, d'autres substances peuvent avoir un effet inhibiteur dû uniquement aux variations de p_H qu'elles introduisent. Y. MENAGER.

Radicaux libres et leur importance dans les réactions chimiques ; Oliveri-Mandala E. (*Chimica e Industria*, 1939, **21**, 342-345). — Après avoir tracé les grandes lignes de l'origine et du développement de la notion du radical au cours des diverses étapes de la chimie organique, on montre, à l'aide d'exemples, que l'existence de radicaux libres organiques, entrevus par l'américain Nef et isolés pour la première fois par un autre américain, Golberg, explique, mieux que toute autre hypothèse, le mécanisme selon lequel s'accomplissent beaucoup de réactions chimiques : transpositions pinacoliques, passage de dérivés du phé-

nol en phénols substitués au noyau, transformations stéréoisomériques, photosynthèses. G. LAPLACE.

Les états intermédiaires dans les réactions à l'état solide : oxydes actifs; Hüttig G. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 84-98). — L'auteur passe en revue un certain nombre de réactions où les substances solides se transforment directement sans que leurs molécules passent par l'état solide ou gazeux : A solide $+ B$ solide $\rightarrow AB$ solide. Il étudie successivement : les altérations d'une poudre d'oxyde de fer soumise à une température graduellement croissante; les variations des états d'un catalyseur mixte d'après le mode opératoire employé pour réaliser le mélange des deux composants; les phénomènes observés sur un mélange 1 OZn : $1 O_3Fe_2$ soumis à l'action d'une température graduellement croissante ; les phénomènes observés dans les mêmes conditions sur un mélange 1 OGl ; $1 O_3Fe_2$; enfin le comportement d'un mélange à proportions variables d'oxyde de fer et d'oxyde de zinc, soumis à une température graduellement croissante. Y. MENAGER.

Recherches sur l'état stationnaire de catalyseurs dans des réactions hétérogènes. (II); Wagner C. et Hauffe K. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 409-425). — On étudie les possibilités de mesure de la vitesse de séparation de H_2 à la surface d'un catalyseur comme Pd (vitesse de « chargement » de Pd par H_2, transformation de p-H_2 sur Pd, réaction d'équilibre $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2H_2$). Dans les conditions des essais, la rapidité de séparation de H_2 dépend uniquement du temps pour le chargement en H_2. La transformation de p-H_2 a lieu par orientation des moments des noyaux dans la molécule de H_2 sous l'influence de la phase Pd paramagnétique ou par échange avec des molécules adsorbées suivants :



$$p\text{-}H_2 + H\ (ads) \rightleftharpoons H\ (ads) + O\text{-}H_2.$$

Si l'hydrogénation d'un accepteur de H_2 (O_2 ou C_2H_4) a lieu sur des atomes de H adsorbé, comme substance intermédiaire, et si aucune chaîne de réaction n'existe, la concentration stationnaire des atomes de H adsorbé et la concentration des atomes de H à l'intérieur de la phase du catalyseur sont plus petites, car elles correspondent à l'équilibre avec des molécules de H_2. Si l'hydrogénation d'un accepteur de H_2 a lieu par l'intermédiaire de molécules de H_2 absorbé, la concentration stationnaire d'atomes de H correspond quantitativement à l'équilibre avec des molécules de H_2. Dans la formation d'eau à partir de H_2 et O_2, à 160°, avec Pd comme catalyseur, la concentration stationnaire des atomes de H dans Pd correspond à l'équilibre avec des molécules de H_2. En ce qui concerne la formation de C_2H_6 à partir de H_2 et C_2H_4, à 160°, avec Pd comme catalyseur, la concentration des atomes de H dans Pd est plus petite que la valeur correspondant à l'équilibre des molécules de H_2. L'estimation quantitative conduit à la proportion de 1/2 H pour 1 C_2H_4. R. JOUVE.

Décomposition catalytique de l'eau oxygénée en présence du citrate de fer; Bobtelsky M. M. et Kirson B. (*C. R.*, 1939, **208**, 1577-1579). — La décomposition catalytique de O_2H_2 par l'ion ferrique, réaction peu sensible, dépend des anions présents dans la solution, ainsi que de leur concentration. On a observé des effets spécifiques des sels d'ammonium en présence de citrate trisodique : pour de faibles quantités de citrate, l'ion Fe^{+++} est activé et la vitesse de décomposition est multipliée par 6 environ ; pour de plus fortes quantités d'ion citrique, on observe avant la réaction proprement dite des temps d'incubation, qui sont plus longs dans l'obscurité qu'à la lumière, alors que la durée de réaction est la même dans les deux cas. Y. MENAGER.

Hydrogénation catalytique homogène; Calvin M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2230-2234). — Etude de l'hydrogénation de la quinine en solution dans la quinoléine en utilisant l'acétate cuivreux dissous comme catalyseur. Emploi de l'appareil décrit antérieurement (*Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 1181 ; cf. 1939, 193 **C. P.**) On constate que l'activation de l'hydrogène moléculaire dans cette hydrogénation catalytique homogène est probablement due à la formation du dimère d'un complexe acétate cuivreux-quinoléine. Mme RUMPF-NORDMANN.

Comparaison entre l'activité catalytique des deux variétés allotropiques du nickel; Le Clerc G. et Lefebvre H. (*C. R.*, 1939, **208**, 1650-1651). — La transformation allotropique du Ni cubique ferromagnétique en Ni hexagonal non ferromagnétique (*ibid.*, 1939, **208**, 1583) s'accompagne d'une altération profonde des propriétés catalytiques, qui a été mise en évidence sur la synthèse de Fischer et Tropsch, celle du cyclohexane ou de l'alcool isopropylique, l'hydrogénation de l'acétylène, etc. Dans tous ces cas où Ni cubique se révèle très actif, Ni hexagonal est inerte, mais un chauffage à 250° suffit à lui redonner, avec la structure cubique, toute son activité catalytique. Celle-ci semble donc étroitement liée, de même que les propriétés catalytiques, à la structure électronique du métal. V. MENAGER.

Interaction catalytique de l'acétone et de l'alcool isopropylique avec le deutérium sur du platine; Farkas A. et Farkas L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1336-1341). — En présence de platine platiné, CH_3COCH_3 est réduite par H_2 en C_3H_8 sous des pressions de l'ordre de 150 mm. et entre — 42 et 89°. Dans ces conditions, il se forme de très petites quantités de $CH_3CHOHCH_3$. Au-dessus de 0°, la réaction de réduction est accompagnée d'un échange d'atomes d'hydrogène entre CH_3COCH_3 et H_2, échange qui n'a pas lieu au-dessous de — 10°. $CH_3CHOHCH_3$ est également réduite en C_3H_8 par H_2, mais beaucoup plus lentement que CH_3COCH_3. La réaction d'échange pour $CH_3CHOHCH_3$ a lieu en 2 étapes : d'abord échange des 2 atomes d'hydrogène du C secondaire, puis échange des atomes de groupes CH_3. Avec D_2, l'échange commence également par les H du C secondaire et par l'hydrogène de l'hydrolyse en particulier. On suppose que dans le cas du système acétone-alcool-isopropylique-hydrogène, il y a d'abord réduction de l'acétone propane, puis établissement de l'équilibre :



$$CH_3CH(OH)CH_3 \rightleftharpoons CH_3COCH_3 + H_2$$

et enfin échange entre les hydrogènes. Mme M. E. RUMPF.

Recherches sur la catalyse hétérogène. II. Etude de la promotion dans l'hydrogénation du benzène; Rosenheim (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 717-769). — Les catalyseurs ont été préparés en précipitant par $CO_3(NH_4)_2$ des solutions contenant Ni ou Co et le métal promoteur sous forme de nitrates, filtrant, lavant, desséchant et réduisant par H_2 à 360°. Leur activité a été mesurée par le rendement horaire $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$, avec une précision qui ne dépendait que de celle de la mesure du débit de H_2. On a étudié d'abord l'influence du traitement préalable des catalyseurs, de leur oxydation passagère, de leur stabilisation, de leur masse, de la température de réaction et du débit gazeux, et on a déterminé le rendement maximum, le taux de transformation à l'équilibre et l'action inhibitrice ou toxique du benzène. Les conditions expérimentales étant ainsi établies, on a procédé à l'étude comparative des divers catalyseurs : Ni et Co purs, Ni et métaux libres (Fe, Cu, Cd, Co), Ni et oxydes (Li, K, Mg), Ni et carbonates (Ca, Ba), Ni et oxydes lourds (Al, Cr, Ce, Gl, Zn), Co et oxydes (Al, Cr, Zn).

Les résultats, tableaux et graphiques, montrent que l'activité du catalyseur binaire varie avec les proportions de ses deux constituants au voisinage de 200° de façon tout à fait analogue pour les deux réactions opposées, hydrogénation du benzène et déshydrogénation du cyclohexane. Aussi doit-on ici encore admettre une activation réciproque des deux constituants résultant d'une adsorption réciproque des micelles de leurs carbonates ou hydroxydes au moment de la précipitation par $CO_3(NH_4)_2$. Cette interprétation de la promotion permet de rendre compte quantitativement de tous les phénomènes observés. Y. MENAGER.

Etude conductométrique des solutions d'ions citriques et ferriques en présence et en l'absence d'eau oxygénée; BOBTELSKY M. M. et SIMCHEN E. A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1646-1647). — Des mesures conductométriques continues ont été faites à l'aided'un lyographe et d'après la méthode visuelle, sur des solutions contenant des ions ferriques et citriques catalysant la décomposition de O_2H_2. On a pu ainsi fixer, pour chaque essai, le « temps d'incubation », c'est-à-dire de formation du catalyseur précédant la réaction elle-même, et obtenir une image quantitative des complexes ferricitriques produits et de leur rôle catalytique. Y. MENAGER.

Sur la sulfate de calcium de l'eau de mer. II. Solubilité de l'hémihydrate du sulfate de calcium dans l'eau de mer à différentes concentrations entre 65 et 150° C; TORIUMI T., KUWANARA T. et HARA R. (*Techn. Rap. Tokohu Imperial University*, 1938, **12**, 60-71). — La solubilité de SO_4Ca, 1/2 OH_2 dans l'eau de mer et dans une saumure concentrée a été mesurée à l'interféromètre; malgré l'instabilité de la forme hémihydrate, cette mesure est possible au voisinage du point de transition entre l'hémihydrate et le bihydrate, à cause de la faible valeur de la vitesse de transformation. Les mesures ont été faites dans un intervalle de températures de 65 à 150° et dans un intervalle de concentrations allant de la concentration normale de l'eau de mer à une concentration 6 fois plus forte. Ce travail, faisant suite à deux études analogues sur le bihydrate et l'anhydrite, complète les mesures de solubilité des trois formes du sulfate de calcium $SO_4Ca.2\,OH_2$, SO_4Ca, 1/2 OH_2 et SO_4Ca et permet de déterminer les points de transition entre ces trois formes. **Sur le point de transition du sulfate de calcium dans l'eau et dans l'eau de mer;** TORIUMI T. et HARA R. (*Ibid.*, 1938, **12**, 72-90). — On a déterminé les points de transition entra SO_4Ca, 2 OH_2, SO_4Ca, 1/2 OH_2 et SO_4Ca (insoluble) dans l'eau pure et dans l'eau de mer de différentes concentrations, au moyen de l'interféromètre. Les chiffres relatifs à l'eau pure ont été trouvés différents de ceux de Van't Hoff. On a fait cristalliser le sulfate dans des eaux de mer et des solutions de ClNa de concentration donnée et étudié l'effet d'une variation de température sur cette cristallisation: on a ainsi dé-terminé l'intervalle de températùre et de concentration où le bihydrate cristallise seul. Des intersections des courbes de solubilité de chacune des trois formes dans l'eau pure et dans l'eau de mer, on a déduit les points de transition. Connaissant la tension de vapeur de l'eau de mer concentrée, on a établi l'équation de dissociation pression-température de $SO_4Ca,2OH_2$ et de SO_4Ca, 1/2 OH_2 et discuté les chateurs d'hydratation, les variations d'énergie libre et les transformations de ces hydrates. Enfin on a mesuré, avec une précision plus grande que celle qui avait pu être atteinte jusqu'ici, la solubilité de SO_4Ca dans l'eau pure au-dessous de 100°. Y. MENAGER.

Sur des phénomènes de transition découverts dans les aluns à basse température; GUILLIEN R. (*C. R.*, 1939, **209**, 21-23). — Les sels doubles de $SO_4(NH_4)_2$ ont été étudiés au point de vue de leurs points de transition. L'alun de fer présente des maxima à basse température de sa constante diélectrique ε', de son absorption électrique ε'' et de sa chaleur spécifique c, qui correspondent vraisemblablement à une transition λ. Il est intéressant de noter que ces maxima ne se produisent pas en même temps; en particulier, le maximum de ε'' a toujours lieu à une température plus basse que le maximum de ε', comme c'est le cas pour les liquides visqueux. Les aluns de Cr et d'Al présentent des phénomènes analogues. Y. MENAGER.

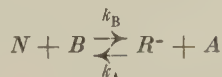
La congélation des solutions comme méthode d'investigation de quelques problèmes de chimie pure. XII. Contribution à l'étude du polymorphisme dans les séries homologues des acétates d'alcools saturés normaux et des esters éthyliques des acides saturés normaux; VAN BELLINGHEN R. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **49**, 640-688). — Des recherches effectuées sur le polymorphisme des acétates des alcools saturés normaux de C_9 à C_{13} et sur les esters éthyliques des acides saturés normaux de C_7 à 13, on déduit que: 1° Acétates. En descendant dans la série, le polymorphisme des termes pairs cesse au terme en C_{10}. La forme α, métastable, des termes en C_{12} et C_{14} n'est réalisable qu'à partir des mélanges, tandis qu'elle est directement réalisable au-dessus et irréalisable au-dessous. Elle se transforme monotropiquement en la variété β. Pour les termes impairs, la même limite est fournie par les termes en C_{11} et C_{13}; la transformation d'α en β est monotropique jusqu'à C_{15} et énantiotropique au-dessus, mais la variété β se transforme lentement et monotropiquement en une troisième forme γ de point de fusion plus haut. Les points de fusion se groupent en trois courbes continues, savoir: *a*) formes α de tous les termes, *b*) formes β des termes pairs et γ des termes impairs, *c*) formes γ des termes impairs; 2° Esters éthyliques. En montant dans la série, la forme α est irréalisable jusqu'à C_8 inclus; de C_8 à C_{14}, elle est réalisable par mélange et métastable (sauf pour C_{10}); de C_{15} à C_{21}, elle est réalisable directement, métastable pour les termes impairs et stable au voisinage du point de fusion pour les termes pairs: enfin, au-dessus de C_{21}, elle est stable pour tous les termes. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est monotrope. La forme β est réalisable pour tous les termes sauf C_{21} et la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ est monotrope. La forme γ est irréalisable jusqu'à C_7 inclus; de C_8 à C_{13}, elle est réalisable directement pour les termes impairs et seulement par mélange pour les termes pairs, et la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ est monotrope; de C_{15} à C_{22}, la forme γ est obtenue par extrapolation à partir de la courbe de refroidissement des mélanges. Les points de fusion donnent: une courbe continue pour toutes les formes α, deux courbes pour les formes β des termes pairs et les formes β des termes impairs (la première étant plus haute que la seconde), et une courbe pour les formes γ; 3° un calcul des chaleurs latentes moléculaires des acétates à partir des données expérimentales montre que ces chaleurs de fusion croissent avec le nombre d'atomes de C pour les deux formes γ et β, et qu'elles sont plus faibles pour les formes α que pour les formes β.
Y. MENAGER.

Suite de l'étude spectrophotométrique de l'hydrolyse des sels ferriques; CATHALA J. et CLUZEL J. (*C. R.*, 1939, **209**, 43-45). — La comparaison des résultats expérimentaux obtenus par l'étude spectrophotométrique du vieillissement des solutions de sels ferriques fait ressortir les conclusions suivantes: 1° pour un p_H déterminé, l'allure du vieillissement est commandée par la concentration en ions Fe^{+++}; 2° pour tous les milieux dépassant en acidité un certain p_H dit seuil de vieillissement, l'absorption garde sa valeur

initiale et est indépendante du temps ; ilexiste dans ce cas une relation linéaire rigoureuse entre la concentration de l'absorbant (de nature chimique encore inconnue) et la concentration totale en fer de la solution.

Y. MENAGER.

Calcul des constantes de vitesse basiques d'après les constantes de vitesse acides ; MARON S. H. et LA MER V. K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2018-2021). — L'étude de l'équilibre :



$$N + B \underset{k_A}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} R^- + A$$

dans lesquel N est un radical qui s'ionise pour fournir un proton à une base, B une base (accepteur de proton), R^- la base conjuguée de N, A l'acide conjugué de B permet de calculer les constantes de vitesse d'après diverses données cinétiques et thermodynamiques. C'est ainsi qu'on a calculé les constantes de vitesse basiques pour l'isomérisation du nitrométhane et du nitroéthane dans leurs formes acide respectives. Chaque fois que la comparaison a pu être faite entre les valeurs observées et les valeurs calculées, l'accord est satisfaisant Les constantes calculées obéissent à la relation de Brönsted :

$$\text{Log } k_\beta \mid q = G_\beta \, (p \mid q \, K_\beta)^\beta$$

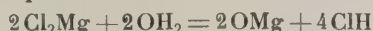
On en déduit une équation entre la force de l'acide et les constantes G_A et G_B des relations de Brönsted, équation valable dans tous les cas étudiés ici.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Constante d'équilibre et chaleur de réaction pour le système : acide acétique, éthanol, acétate d'éthyle et eau ; TOMAGHELLI A. A. (*Rev. Fac. Ciencias Quimicas*, La Plata, 1937, **12**, 107-111). — Les constantes d'équilibre pour le système CH_3COOH, C_2H_5OH, $CH_3COOC_2H_5$ et OH_2 à des concentrations équimoléculaires dans la réaction d'estérification comme dans la réaction de saponification sont : à 100° C 3,78 et à 150° C 3,71. La constante d'équilibre décroît légèrement avec l'augmentation de température d'environ 2 0/0. On déduit de cette variation que la chaleur de réaction d'estérification est positive, mais faible, de l'ordre de 100 calories.

G. LAPLACE.

Etude thermodynamique sur les chlorures métalliques. X. La constante d'équilibre de la réaction $2\,OH_2 + 2\,Cl_2 = 4\,ClH + O_2$; SANO K. (*J. chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 369-372). — La relation entre la température et la constante d'équilibre de la réaction $Cl_2Mg + 1/2\,O_2 = OMg + Cl_2$ est exprimée par $\log K_p = \frac{-1224.21}{T} + 1.720$. Avec $\Delta H_{298} = 8103$, $\Delta F_{298} = 4353$ cal. $\Delta S_{298} = 12.58$. Au moyen de ces données numériques et de celles de la réaction :



$$2\,Cl_2Mg + 2\,OH_2 = 2\,OMg + 4\,ClH$$

(Moldenhauer, *Z. anorg. Chem.*, **51**, 369 et Sano, *Science Reports Tôhoku Imp. Univ.*, 1931, **50** 1092), on peut calculer pour :



$$2\,OH_2 + 2\,Cl_2 = 4\,ClH + O_2 ;$$

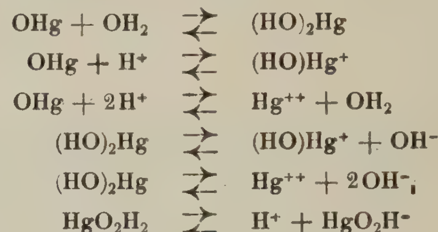
$$\Delta H_{298} = 6360 \text{ cal. et } \Delta F_{298} = 4190 \text{ cal.}$$

K. YAMASAKI.

Un nouvel essai de calcul des températures de combustion, applicable au mélange de vapeur d'alcool, de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique. Calcul de l'enthalpie, de l'entropie, de la capacité calorifique et du potentiel thermodynamique de réduction des vapeurs d'éthanol ; ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 456-463). — Les calculs de ces différentes grandeurs ont pour base la réaction primaire : $\frac{b}{3}\,C_2H_5OH + bO_2 = \frac{2}{3}\,bCO_2 + bOH_2 + \frac{b}{3}\,\Delta H_{440.5}$ (mélange à la température initiale $T_1 = 440°,5$ et sous pression totale constante $P = 11$ atmosphères). $\Delta H_{440.5} = 310{,}22$ k. cal. d'où $\Delta H = 103.41 . b$. calories kg. $= \Delta H_{\text{réchauffage}} + \Delta H_{\text{dissociation}}$. Ces deux dernières grandeurs sont successivement calculées.

R. JOUVE.

Equilibres de l'oxyde mercurique dans des solutions d'acide nitrique dilué. Preuve de la dissociation échelonnée des bases ; GARRETT A. B. et HOWELL W. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1730-1734). — La méthode de détermination de la solubilité de OHg dans NO_3H est semblable à celle qui a été décrite précédemment par un des auteurs (*Ibid.*, 1938, **60**, 299) ; on a étudié la solubilité dans des solutions de NO_3H de concentration comprise entre 0,00005 et 0,16 m et on déduit des résultats les constantes de dissociation relatives aux équilibres suivants :



$$OHg + OH_2 \rightleftarrows (HO)_2Hg$$
$$OHg + H^+ \rightleftarrows (HO)Hg^+$$
$$OHg + 2H^+ \rightleftarrows Hg^{++} + OH_2$$
$$(HO)_2Hg \rightleftarrows (HO)Hg^+ + OH^-$$
$$(HO)_2Hg \rightleftarrows Hg^{++} + 2OH^-,$$
$$HgO_2H_2 \rightleftarrows H^+ + HgO_2H^-$$

Les valeurs obtenues sont en accord avec les constantes semblables obtenues par mesure de f.é.m. par Kolthoff et avec le fait que les solutions de $(HO)_2Hg$ ont une conductivité très faible et que leur p_H est approximativement 7. Les résultats indiquent que la solubilité est minima dans les solutions aqueuses, que $(HO)_2Hg$ se dissocie par échelons et que les ions H^+ et OH^- fournis par $(HO)_2Hg$ sont en moindre quantité que ceux qui sont dus au solvant.

Mme M. E. RUMPF.

Chlore. Capacité calorique, tension de vapeur, chaleurs de fusion et de vaporisation, entropie ; GIAUQUE W. F. et POWELL T. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1970-1974). — Détermination de la capacité calorifique du chlore solide et liquide entre 14° K et P. Eb. Les P. F. et les P. Eb sont respectivement 172,12 et 293,05° K. La chaleur de fusion est 1531 cal./mol. et la valeur de vaporisation au P. Eb. 4878 cal./mol. On a mesuré la tension de vapeur du chlore liquide et les résultats sont représentés par l'équation : $\log_{10} P$ (en cm. de Hg) $= -(1414{,}8/T) - 0{,}01206\ T + 1{,}34 \times 10^{-5}\ T_2 + 9{,}91635$ entre 172,12 et 240° K. Au point triple, la pression est de 1,044 cm. On a trouvé que l'entropie du chlore était de 51,56 et 53,32 cal./degré/mol. à 239,05 et 298,10° K pour le gaz idéal (d'après la 3e loi de la thermodynamique). Ces résultats sont en accord avec un calcul basé sur l'étude du spectre de bande donnant 51, 55 et 53,31 cal./deg./mol. à 2 températures.

Mme RUMPF-NORDMANN.

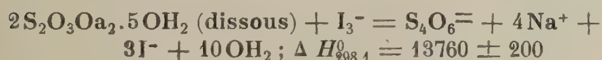
Chaleurs de combustion de quelques mono- et disaccharides ; CLARKE T. H. et STEGEMAN G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1726-1730). — Emploi du calorimètre décrit par Dickinson (*Bull. Bur Stand.*, 1915, **11**, 243) dont le calibrage est fait avec grande précision, atteignant 0,009 0/0. On a déterminé les chaleurs de combustion $-\Delta V_R$ de divers saccharides à 25 °C : l-sorbose : — 670,30 k.cal/mol ; β-d-lévulose : — 671,70 ; α-d-galactose : — 666,76 ; β-lactose : —

1345,47 ; β-maltose (monohydrate) : — 1360,50 ; α-lactose (monohydrate) : — 1354,66. Les écarts avec les valeurs que l'on peut trouver dans la bibliographie sont de l'ordre de 0,1 à 1 0/0. Mme M. E. RUMPF.

Chaleurs spécifiques et chaleurs de fusion et de transformation du tétrabromure de carbone ; FREDERICK K. J. et HILDEBRAND J. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1555-1558). — Détermination par la méthode des mélanges de la chaleur de fusion de Br_4C au P. F. (363,2° K) ; elle est égale à 945 ± 25 cal./mol. ; détermination de la chaleur de transformation à 320° K du solide : 1420 ± 15 cal./mol. de la capacité calorifique moléculaire du solide II entre 25 et 46,9° C : 35,0 ± 0,5 cal./mol. de la capacité calorifique moléculaire du solide I entre 46,9 et 90,1° C : 42.9 ± 0,3 cal./mol. et de la capacité calorifique moléculaire du liquide entre 90,1 et 150° C : 36,7 ± 0,5 cal./mol. Mme M. E. RUMPF.

Capacité calorifique et entropie, chaleurs de fusion et de vaporisation et tension de vapeur de la diméthylamine ; ASTON J. G., EIDINOFF M. L. et FORSTER W. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1539-1553). — Détermination de la capacité calorifique de $(CH_3)_2NH$ depuis 11,8° K jusqu'au P. Eb. Le P. F. de $(CH_3)_2NH$, est 180,97° K, son P. Eb. 280,04° K. Les chaleurs de fusion et de vaporisation sont respectivement 1420,1 ± 0,5 et 6330 ± 3 cal. /mol. La tension de vapeur de $(CH_3)_2NH$ liquide entre 201° K et le P. Eb. est donnée par l'équation : $\log_{10} P_{mm} = -2460,100/T - 8,63900 \log_{10} T + 7,60550 \times 10^{-3}\, T - 3,51389 \times 10^{-5}\, T_2 + 5,32410 \times 10^{-8}\, T_3 + 32,26370$. L'entropie moléculaire du gaz idéal calculée d'après les résultats expérimentaux au P. Eb. est 64,28 ± 0,05 ; cette valeur et la valeur expérimentale sont en accord si l'on suppose un potentiel de 3460 cal. empêchant la rotation interne de chaque groupement CH_3. Les entropies moleculaires du liquide surchauffé à 298,16° K et du gaz idéal à la même température et sous 1 atmosphère sont respectivement 43,58 ± 0,05 et 65,24 ± 0.05. Mme M. E. RUMPF.

Chaleur de réaction du thiosulfate et de l'ion triiodure ; ZIMMERMANN H. W. et LATIMER W. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1554-1555). — Les auteurs trouvent que :



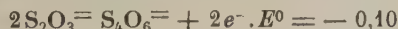
$$2\,S_2O_3Oa_2.5\,OH_2 \text{ (dissous)} + I_3^- = S_4O_6^{=} + 4\,Na^+ + 3I^- + 10\,OH_2 \,;\; \Delta H^0_{298,1} = 13760 \pm 200$$

et en tenant compte de la chaleur de dissolution :



$$2\,S_2O_3^{=} + S_4O_6^{=} + 3I^- \,;\; \Delta H^0_{298,1} = -\,8580 \pm 250$$

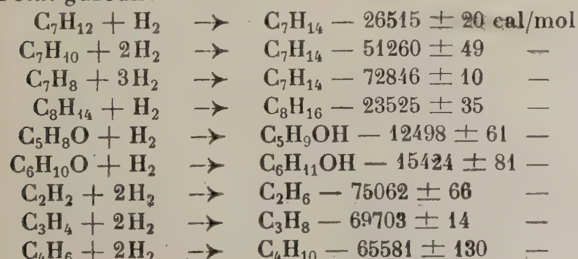
On en déduit les entropies du thiosulfate et du tétrathionate et la valeur approchée du potentiel du couple thiosulfate-tétrathionate :



$$2\,S_2O_3^{=}\; S_4O_6^{=} + 2e^- . E^0 = -\,0,10$$

Mme M. E. RUMPF.

Dégagement de chaleur dans les réactions organiques. VIII. Quelques hydrogénations et, en particulier, hydrogénation de carbures acétyléniques ; CONN J. B., KISTIAKOWSKY G. B. et SMITH E. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1868-1876). — Les nouveaux résultats suivants sont donnés à 355° K pour l'état gazeux :



$C_7H_{12} + H_2$	→	C_7H_{14} — 26515 ± 20	cal/mol
$C_7H_{10} + 2H_2$	→	C_7H_{14} — 51260 ± 49	—
$C_7H_8 + 3H_2$	→	C_7H_{14} — 72846 ± 10	—
$C_8H_{14} + H_2$	→	C_8H_{16} — 23525 ± 35	—
$C_5H_8O + H_2$	→	C_5H_9OH — 12498 ± 61	—
$C_6H_{10}O + H_2$	→	$C_6H_{11}OH$ — 15424 ± 81	—
$C_2H_2 + 2H_2$	→	C_2H_6 — 75062 ± 66	—
$C_3H_4 + 2H_2$	→	C_3H_8 — 69703 ± 14	—
$C_4H_6 + 2H_2$	→	C_4H_{10} — 65581 ± 130	—

L'examen de travaux sur les chaleurs des réactions d'addition révèle l'influence sur les empêchements stériques des atomes non liés dans les molécules organiques simples. Ces interactions répulsives sont plus fortes qu'on ne l'avait supposé et ont une grande importance pour la variation de propriétés des groupes fonctionnels. Mme M. E. RUMPF.

Constantes thermodynamiques du chlorure de brome. La réaction d'équilibre entre l'oxyde nitrique, le brome, le chlore, le bromure et le chlorure de nitrosyle et le chlorure de brome ; BEESON C. M. et YOST D. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1432-1436). — Etude de l'équilibre entre $NO, Br_2, Cl_2, ClNO, BrNO, ClBr$ entre 372 et 492° K. D'après ces résultats et après une correction approchée nécessitée parce que les gaz ne sont pas parfaits, on a pu calculer les valeurs de $K = P_{Br2}P_{Cl2}/P^2{}_{ClBr}$; la valeur moyenne de K à 4620° K est 0,148 ± 0,011. Cette valeur a permis de calculer la variation de chaleur interne relative à la formation de 2 molécules de ClBr. Suivant la valeur prise pour K_{ClBr} à la température ordinaire (celle de ce travail ou d'autres auteurs), on a obtenu trois valeurs possibles 0, — 270 et — 560 cal. L'emploi de données spectroscopiques a permis de montrer que la valeur probable de ΔH est — 465 cal. On trouve ainsi pour l'énergie libre $\Delta F_T = -465 - 2,83\, T$ à T°K pour l'équation Br_2 (gaz) + Cl_2 (gaz) = 2 ClBr. Mme M. E. RUMPF.

Etude thermodynamique de l'acide hyponitreux ; LATIMER W. M. et ZIMMERMANN H. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1550-1554). — Détermination de la chaleur de réaction de Br_2 avec $N_2O_2H_2$: $\Delta H_{298.1} = -43000 \pm 1500$, de la chaleur d'ionisation de $N_2O_2N_2$: $\Delta H^\circ_{298,1} = -11100 \pm 400$, des deux constantes d'ionisation de $N_2O_2H_2$: $\Delta H^\circ_{298.15} = -7000 \pm 2000$ pour $N_2O_2H^-$ et -200 ± 1500 pour $N_2O_2^{=}$. Calcul des eutropies de $N_2O_2H_2$, $N_2O_2H^-$ et $N_2O_2^{=}$, qui sont respectivement : 52, 34 et 6,6 à 298,15° K. Mme M. E. RUMPF.

La thermochimie de composés complexes, chlorure et le bromure d'aluminium ; PLOTNIKOV V. A. et IAKOUBSON S. I. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 113-119). — Les auteurs ont mesuré de nouveau les chaleurs de dissolution de Cl_3Al et de Br_3Al dans l'eau et les chaleurs de formation des complexes que ces deux composés forment dans l'eau avec divers chlorures et bromures alcalins. Les valeurs trouvées sont toujours plus faibles avec les chlorures qu'avec les bromures ; elles croissent avec le poids atomique du métal alcalin. M. HAÏSSINSKY.

Relations des phases en équilibre dans le système SiO_3Na_2-SiO_3Li_2 ; KRACEK F. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2157-2161). — Le système binaire SiO_3Na_2-SiO_3Li_2 qui constitue une section binaire dans le système ternaire ONa_2-OLi_2-SiO_2, contient un composé intermédiaire SiO_3NaLi qui fond à 847 ± 1° C. Le liquidus est constitué par deux branches. L'une d'elles commence au P. F. de SiO_3Na_2 1089 ± 1°, passe par un minimum pour 38,5 ± 0,2 0/0 de SiO_3Li_2, à 845 ± 1°, atteint son point de rencontre avec l'autre branche au point péritectique correspondant à 39,3 ± 0,2 0/0 SiO_3Li_2 à 847 ± 1°. La 2e branche du liquidus va du point péritectique au P. F. de SiO_3Li_2 1201 + 1° C. Les phases primaires en équilibre avec le liquide sont 2 séries de solutions solides. La première série va de SiO_3Na_2 à SiO_3NaLi, la seconde série est limitée et comprise entre 83 ± 3 et 100 0/0 de SiO_3Li_2. Etude optique des différentes phases ; on donne un diagramme reproduisant les variations de l'indice de réfraction avec la composition. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude du système acétate de zinc, acide chlor-

hydrique, acide acétique ; DAVIDSON A. W. et CHAPPELL W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2164-2167). — Mise au point d'une méthode permettant de préparer des solutions anhydres de Cl_2Zn dans CH_3CO_2H par passage d'un courant de ClH sec sur $(CH_3CO_2)_2Zn$; détermination des P. F. de ces solutions pour une grande échelle de concentrations. On montre ainsi l'existence d'un composé d'addition de Cl_2Zn et CH_3CO_2H existant même dans les solutions diluées de CH_3CO_2H. Le système Cl_2Zn-CH_3CO_2H.$(CH_3CO_2)_2Zn$ a été étudié à 30° C ; on constate l'existence de 2 nouveaux sels doubles : $Cl(CH_3CO_2)Zn$ et $Cl(CH_3CO_2)Zn.Cl_2Zn$ qu'on a isolés et analysés. Mme RUMPF-NORDMANN.

Les systèmes ternaires BrO_3K-ClO_3K-OH_2 à 25° et BrO_3Na-ClO_3Na-OH_2 à 25 et 50° ; SWENSON T. et RICCI J. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1974-1977). — On constate par l'étude du système BrO_3K-ClO_3K-OH_2 à 25° que les 2 sels se dissolvent l'un dans l'autre jusqu'à un certain point pour donner 2 solutions solides contenant jusqu'à 3 0/0 de ClO_3K dans BrO_3K et 5 0/0 de BrO_3K dans ClO_3K. Les sels du système BrO_3Na-ClO_3Na-OH_2, étudiés à 25° (et incomplètement à 50°) forment une série de solutions solides qui est en apparence discontinue. La courbe de solubilité à 25° semble divisée en 3 portions correspondant aux phases solides suivantes : 1° BrO_3Na pur ; 2° solution solide de BrO_3Na contenant 5 à 10 0/0 de ClO_3Na ; 3° solution solide de ClO_3Na contenant de 0 à 60-65 0/0 de BrO_3Na. On examine les conditions du titrage iodométrique différentiel de BrO_3^- en présence de très grandes quantités de ClO_3^-. En faisant une correction pour la réaction lente de ClO_3^- avec I^- en solution acide, on peut doser avec précision de petites quantités de BrO_3^- (0,1 à 0,2 g.) en présence de 20 g. de ClO_3^-. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude chimique du système chlorure de calcium-benzoate de sodium-eau ; PEPE A. G. et DEL CARLO E. A. (*Rev. Fac. Ciencias Quimicas*, La Plata, 1937, **12**, 13-29). — Quand on mélange une solution de Cl_2Ca avec une solution de $C_6H_5CO_2Na$ il se forme par double décomposition le benzoate de calcium $(C_6H_5CO_2)_2Ca$. Ce sel est très peu soluble et peut se séparer sous forme de précipité ou de cristaux lorsque la proportion d'eau est trop faible. On a dressé un tableau de solubilité de $(C_6H_5CO_2)_2Ca$ seul en présence d'un excès de l'un ou de l'autre des deux sels qui concourent à sa formation et on a amorcé l'étude du problème de l'action retardatrice de certaines substances sur la précipitation de $(C_6H_5CO_2)_2Ca$ lors de sa formation. G. LAPLACE.

Etude des systèmes F_2O_3.ONi-F_2O_3.OMg ; F_2O_3.ONi-F_2O_3.OCu ; F_2O_3.ONi-F_2O_3.OZn ; FORESTIER H. et VETTER M. (*C. R.*, 1939, **209**, 164-166). — Les systèmes ont été obtenus à l'état solide en précipitant par HONa des mélanges en proportions convenables de chlorure de Fe et Ni et du Métal (Mg, Cu ou Zn), et en recuisant les précipités 4 heures à température constante (1000° pour Zn et Mg, 850° pour Cu). Ils ont été étudiés par l'analyse thermomagnétique et aux rayons X. Les résultats montrent que ces ferrites forment une solution continue d'un bout à l'autre des diagrammes ; une seule anomalie, observée pour la composition équimoléculaire Fe_2O_3.ONi-Fe_2O_3.OM (M = Mg ou Cu), correspond vraisemblablement à une structure due à l'alternance régulière des atomes Ni et M. Mg ; Cu et Zn peuvent donc se substituer au Ni en toutes proportions dans les composés Fe_2O_3.MO. Y. MENAGER.

Méthode d'analyse physico-chimique par détermination des lignes d'eutexie ; CORNEC E. et LEHNÉ M. (*C. R.*, 1939, **208**, 1816-1818). — Etude de la critallisation des couples salins SO_4K_2-NO_3K, SO_4Ni-SO_4Zn, ClK-BrK, SO_4Hg-$SO_4(NH_4)_2$ dans l'eau. La température de sel, à partir de laquelle se produit une cristallisation simultanée de glace et de sel, et qui dépend uniquement du rapport des masses des sels en présence, a été déterminée en opérant par réchauffement. Les diagrammes d'eutexie font apparaître respectivement dans les quatre cas envisagés : un point d'eutexie ternaire, deux points d'eutexie binaires, une unique série de cristaux mixtes, enfin la formation d'un sel double avec intervention d'équilibres métastables. Y. MENAGER.

Réfractaires de la série alumine-silice ; HARVEY F. A. (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 311-332). — Les réfractaires sont faits d'un mélange alumine-silice comprenant pratiquement toutes les compositions de la série depuis 100 0/0 de silice jusqu'à 100 0/0 d'alumine. On examine brièvement le diagramme d'équilibre de l'alumine pure et de la silice pure et l'on étudie les propriétés des briques de silice et les effets des principaux oxydes ajoutés qui sont les oxydes de Ti, Fe, Ca, Mg, Na et K sur le système alumine-silice. En suivant à travers la série l'ordre des proportions croissantes d'alumine dans les divers réfractaires disponibles dans le commerce, on étudie leurs propriétés et les progrès récents réalisés dans ce domaine. Finalement, on critique l'importance et la signification des méthodes d'essais en usage. G. LAPLACE.

Le système ternaire : éthanol, toluène et eau à 25° ; WASHBURN E. R., BEGUIN A. E. et BECKFORD O. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1694-1695). — Etude à 25° C du système ternaire éthanol, toluène-eau ; on donne le diagramme triangulaire correspondant. D'autre part les auteurs ont déterminé les indices de réfraction d'un certain nombre de solutions saturées et sur une large échelle de concentrations, les compositions de solutions conjuguées. Mme M. E. RUMPF.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Influence de l'absorption graduelle de la lumière dans l'exposition photographique ; SILBERSTEIN L. (*J. Opt. Soc. amer.*, 1939, **29**, 67). — Cet article, qui fait suite à d'autres concernant les relations numériques entre les propriétés sensitométriques et le grain de l'émulsion, applique le même traitement mathématique dans le cas où l'on tient compte de l'absorption progressive de la lumière par la couche sensible. Mme E. VASSY.

Mécanisme du développement. I. Effet de l'oxydation des produits. Période d'induction ; JAMES T. H. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 701-719). — Etude du développement photographique en l'absence d'oxygène. Les agents développateurs dont l'ion actif a une charge négative présentent une période d'induction, due probablement à la pénétration de l'ion à travers la barrière du potentiel des ions halogènes adsorbés, avant de commencer la réduction ; quand l'ion actif est une molécule neutre il n'y a pas d'induction. Les produits d'oxydation des agents organiques augmentent ou diminuent la vitesse du développement selon que les ions sont, respectivement, bivalents ou monovalents et neutres. P. HENRY.

Contribution à l'analyse de développateurs photographiques ; SCHWARZ G. et SCHOUWENAARS M. (*Natuurw. Tyds.*, 1939, **21**, 137-140). — La réaction du 1.2-naphtoquinosulfonate de sodium avec des dévelop-

pateurs que portent des groupements amino, est suffisamment spécifique et d'application simple. Ces substances développatrices sont reconnaissables, même sans qu'il soit nécessaire, dans la plupart des cas, de les isoler de leur mélange avec d'autres constituants de la formule. J. E. VERSCHAFFELT.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Recherches sur la coacervation. II. Pression osmotique; DOBRY A. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 102-110). — L'auteur a réussi à préparer, avec l'acétate de cellulose et le chloroforme, des systèmes coacervés binaires, sur lesquels a été faite une étude de la pression osmotique, d'où il résulte que la coacervation est le cas limite de la solution. En effet, la pression osmotique dans le cas de la coacervation est la limite inférieure, presque nulle, de la pression osmotique des solutions; et, dans la zone de coacervation, la pression osmotique des liquides en équilibre, très faible, est proportionnelle à la concentration. Par conséquent, si les concepts de covolume et de pression interne, qui sont à la base de la formule de van der Waals, conservent leur valeur dans le cas de coacervation, il n'en est pas moins vrai que l'application de la formule devra se faire sous une forme différente, tenant compte des interactions du solvant et du corps dissous.

Y. MENAGER.

Etude physique des solvates non aqueux. III. Tension de vapeur de solutions de bromure de zinc dans l'éther diéthylique; ROWLEY H. H. et OLSON F. V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1949-1952). — On a étudié les tensions de vapeur du système Br_2Zn-$(C_2H_5)_2O$ entre — 10 et + 35°. On constate l'existence de 2 éthérates : $Br_2Zn.2(C_2H_5)_2O$ et Br_2Zn-$(C_2H_5)O$, le premier par un brusque changement de pente de la courbe log des tensions de vapeur en fonction de T abs. entre 0 et 5° C, le deuxième par un changement de pente vers 20° C. On a d'autre part analysé le solide humide au contact avec les solutions saturées à 0°, 15 et 25° C et on constate enfin des changements d'aspect des solides entre 0° et 5° et à 20°. Les auteurs sont en désaccord avec des travaux antérieurs de Raynaud.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La tension superficielle des solutions équimoléculaires; SALCEANU C. et MC CORMICK M. (*C. R.*, 1939, **208**, 1989-1991). — La méthode pour la mesure des tensions superficielles récemment décrites (*ibid.*, 1939, **208**, 1278) a été appliquée à quelques solutions équimoléculaires dans divers solvants. On a trouvé que la dissolution entraîne une augmentation constante de la tension superficielle, s'élevant approximativement à 0,8 dyne/cm. par molécule-gramme de substance dissoute; cette valeur est indépendante de la nature du solvant aussi bien que de la nature de la substance dissoute, et dépend seulement du nombre de molécules du solide entrant dans la masse liquide.

Y. MÉNAGER.

Effet des électrolytes sur la tension interfaciale entre l'eau et la décaline (trans-décahydronaphtalène); GUEST W. L. et LEWIS W. C. M. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **170**, 501). — Ces auteurs ont déterminé par la méthode stalagmométrique, en fonction de la concentration à 25° C. la tension interfaciale entre la décaline et les solutions aqueuses des sels suivants; ClK, ClLi, Cl_2Ba, Cl_3La IK, SCNK, ILi, SCNLi. Les quatre derniers sels sont capillairement actifs en ce sens que la tension interfaciale diminue lorsque la concentration des ions iodure et sulfocyanure augmente. Une telle activité capillaire est spécifique et il n'existe pas actuellement d'interprétation valable. Sur les cinq chlorures examinés, deux d'entre eux, ClLi et Cl_3La, présentent un minimum de tension interfaciale dans la région des solutions diluées suivi d'un accroissement qui dépasse la valeur donnée par l'eau pure en contact avec la décaline. Ce minimum est expliqué par la théorie proposée par Dole pour interpréter le minimum observé par Jones et Ray dans la région des très grandes dilutions ($n/1000$) dans le cas de sels simples à l'interface air-eau. Dans le cas de ClK et Cl_2Ba qui ne donnent pas de minimum apparent, l'influence exercée sur la tension interfaciale est si faible (à grande dilution) que la méthode employée n'est pas assez précise pour permettre une application de la théorie de Dole. Dans la région des fortes concentrations où les chlorures provoquent un accroissement de la tension interfaciale, le désaccord entre les valeurs observées et les valeurs calculées (soit par la théorie de Dole, soit par celle de Wagner-Onsager-Samaras) est semblable à celui qui apparaît pour les sels simples à l'interface air-eau.

M. JOLY.

Viscosité et densité des solutions de chlorure de cadmium à 35°; CHAKRAVARTI A. S. et PRASAD B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 479-482). — L'équation de Jones et Dole $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ se trouve vérifiée aussi bien en solution aqueuse ($A + 0{,}013$, $B = 0{,}131$) qu'en solution ClH 0,1 n ($A = 0{,}0079$, $B = 0{,}117$). Il est curieux de voir que la présence d'autres ions ne trouble pas le champ électrique. Les densités des deux solutions croissant linéairement avec la concentration avec une approximation de 10^{-4} pour les fortes dilutions.

M. GRANDPERRIN.

Viscosité et densité des solutions aqueuses de chlorure mercurique à 35°; PRASAD S., CHAKRAVARTI A. S. et PRASAD B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 301-304). — La densité variant linéairement avec la concentration dans l'intervalle 0,001534 à 0,2652 molécule par litre (solution presque saturée) peut se représenter par $d = 0{,}9941 + 0{,}228\ c$. La viscosité relative à l'eau à 35° (déterminée au moyen d'un viscosimètre ne nécessitant pas de corrections cinétique ni capillaire) croît linéairement ($\eta/\eta_0 = 1 + 0{,}125\ c$) jusqu'à 0,1 m. Pour $c \geqslant 0{,}1\ m$, la viscosité croît plus vite. Aux faibles concentrations, Cl_2Hg se comporte donc comme un non-électrolyte en solution aqueuse.

M. GRANDPERRIN.

Modifications superficielles de solutions. IV. Explication de la formation de barrière de potentiel qui empêche la concentration de molécules à la surface de la solution; DOSS K. S. G. (*Koll. Z.*, 1939, **86** 205-213). — Dans le cas de solutions de bromures de cétylpyridinium et de cétyltriméthylammonium ainsi que dans le cas de benzopurpurine l'on a observé que la variation de la tension superficielle est tellement lente que cette lenteur ne peu être expliquée par la difficulté de l'ascension des molécules qui montent à la surface. L'auteur suppose que les molécules ayant atteint la surface offrent par leur extrémité inférieure ionisée une sorte de barrière de potentiel électrique qui empêche les autres molécules de venir se concentrer à la surface en grand nombre.

G. MALFITANO.

Sur le degré de dépolarisation des rayons diffractés par les mélanges liquides binaires. II; FLASCHKA H. et GAOTINGER E. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 52-57). — (Cf., *Monatsh*, 1938, **71**, 424). — Etude des systèmes : décaline + hexane, aniline + m-crésol, allylthiourée + pipéridine. On détermine le degré de dépolarisation en fonction de la composition du mélange. Pour le premier système, la dépolarisation est sensiblement linéaire. Pour l'aniline + m-crésol, il y a un minimum très net. Pour le dernier, il y a au contraire un effet positif. L'étude du degré de dépolarisation per-

met ainsi de suivre les variations de degré d'association en fonction de la comparaison. H. WAHL.

Etude colloïdchimique des systèmes des trois liquides composants. III. Formation d'émulsion dans le système des deux liquides qui sont de même densité; SATA N. et OKUYAMA H. (*Bull. chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 135-139 et 147-152). — Les systèmes de (1) benzène-eau-CCl_4, (2) eau-éthanol-chloroforme et de (3) eau-méthanol-benzène sont étudiés.

(Texte en allemand.) K. YAMASAKI.

ÉLECTROCHIMIE

Extrapolation des conductivités d'électrolytes forts de types de valence variés; OWEN B. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1393-1396). — L'auteur montre que l'équation de Onsager et Fuoss s'applique bien aux données de conductivité relatives à des électrolytes forts de types de valence variés : ClK (1-1), Cl_2Ba (1-2), Cl_3La (1-3), $Fe(CN)_6K_4$ (1-4), SO_4Zn (2-2). Cette équation peut alors permettre d'extrapoler d'une façon simple les résultats pour les électrolytes forts de type de valence élevée pour lesquels on manque de données sur l'activité ; on donne pour cela une méthode graphique pratique. Mme M. P. RUMPF.

La dépendance de la conductance et de la force du champ. I. Le picrate de tétrabutylammonium dans l'éther diphénylique à 50°; MEAD D. J. et FUOSS R. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2047-2053). — On a mesuré, pour une fréquence de 1000 cycles et à bas voltage et pour 60 cycles pour des forces de champ atteignant 15 KV/cm, la conductance du picrate de tétrabutylammonium dans l'éther diphénylique a 50° pour des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-6} n. La théorie d'Onsager de l'effet de Wien est en bon accord avec les résultats. Les écarts entre l'unité et les coefficients d'activité calculés par la loi limite de Debye et Hückel concorde comme ordre de grandeur avec les valeurs expérimentales obtenues d'après les courbes de conductance.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur le déplacement réciproque des électrolytes entraînés par les précipités; PINKUS A. et SALOMON A. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 844-888). — Dans le but de vérifier les règles énoncées par A. Charriou (*J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 685), les six séries d'expériences suivantes ont été réalisées : 1° déplacement par ClK, Cl_2Mn et Cl_3La de Cu entraîné par SO_4Ba cristallin en présence de Cl_2Cu ; 2° déplacement par ClNa, SO_4Na_2 et PO_4Na_3 de l'anion bichromique entraîné par SO_4Ba cristallin précipité en présence de $Cr_2O_7K_2$; 3° déplacement par OH_2, ClK, SO_4Na_2. $(CH_3COO)_2Ba$, Cl_2Mn et Cl_3La de Cu entraîné par SO_4Ba colloïdal précipité en présence de Cl_2Cu ; 4° déplacement par ClK, Cl_2Mn et de Cu entraîné par $Al(OH)_3$ précipité en présence de Cl_2Cu ; 5° déplacement par ClK, ClNa, NO_3Na, SO_4Na_2, CO_3Na_2, PO_4Na_3 et AsO_4Na_3 des anions chromiques et bichromiques entraînés par $Al(OH)_3$ précipité en présence de CrO_4K_2 ou de $Cr_2O_7K_2$; 6° déplacement par ClK, ClNa, Cl_2Ca, Cl_3La, Cl_3Al, SO_4Na_2, SO_4Mg, SO_4Zn et $(SO_4)_3Al_2$ de Mn entraîné par S_3As_2 précipité en présence de Cl_2Mn ou de SO_4Mn. Malgré la difficulté des expériences qui ne permettent de mesures comparables qu'à partir de différentes portions d'un même précipité, les résultats mettent en évidence le rôle important joué dans le phénomène par les ions agissants. Pour des solutions déplaçantes de concentration équivalente, les ions trivalents ont une action beaucoup plus marquée que les ions monovalents et, à une exception près, que les ions bivalents. De même les ions bivalents sont, en règle générale, plus efficaces que les ions monovalents. Sans pouvoir donner autre chose qu'un énoncé qualitatif, on peut donc dire que : les ions entraînés par les précipités sont déplacés d'autant plus facilement par d'autres ions de même signe que la valence électrochimique de ces derniers est plus élevée. D'autre part, une fraction plus ou moins grande de l'électrolyte entraîné est généralement fixée de façon irréversible. La plus ou moins grande facilité avec laquelle s'effectue le déplacement dépend à la fois de la nature de l'impureté entraînée et de la nature du précipité. Enfin, les dimensions des particules d'un précipité et leur structure cristalline ou amorphe ne constituent nullement les seuls facteurs déterminant la résistance au déplacement de l'impureté entraînée. Y MÉNAGER.

Décomposition électrolytique du chlorhydrate d'aniline, de l'iodhydrate d'aniline et de l'iodhydrate de naphtylamine en solution dans l'aniline; HODGSON H. H. et MARSDEN E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1592-1594). — Détermination à 15° C de la conductivité en solution dans $C_6H_5NH_2$ du chlorhydrate d'aniline, de l'iodhydrate d'aniline et de l'iodhydrate de naphtylamine. On constate que pour une assez vaste échelle de concentration, il y a une relation linéaire entre la conductivité moléculaire et la racine carrée de la concentration. On explique ce comportement par la formation de solvates, ce qui correspond aux équilibres :



$$RNH_2.XH \rightleftarrows RNH_3^+ + X^-$$



$$RNH_2.XH + RNH_2 \rightleftarrows (RNH_2)_2XH$$



$$(RNH_2)_2XH \rightleftarrows (RNH_2)_2H^+ + X^-$$

Cette interprétation est en accord avec la chimie de la phénylation par les acides ou par l'iode.

Mme M. E. RUMPF.

Les savons et les composés similaires à longue chaîne, considérés comme des électrolytes semiforts simples, en solutions diluées; MC BAIN J. W. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 671-679). — L'auteur affirme que l'on ne peut pas admettre que les savons suivent les lois des électrolytes colloïdaux, et qu'il y a incompatibilité avec les résultats thermodynamiques, parce que les effets osmotiques sont beaucoup plus grands que ceux attendus, à partir de la conductibilité, pour des colloïdes à ions simples. Les solutions de savon (très proches comme effet de l'acide dichloracétique) sont composées de molécules et ions simples avant la formation de micelles neutres, avec une petite quantité de micelles ioniques colloïdales. En solutions concentrées où les relations conductivité-osmose sont inversées et où l'aggrégation est réalisée en électrolytes colloïdaux, les rayons X décèlent la micelle neutre.

P. HENRY.

La constante de dissociation de l'acide hypobromeux; KIESE M. et HASTINGS A. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1291). — La valeur de la constante de dissociation de BrOH a été déterminée par titrage potentiométrique et trouvée égale à 1.0×10^{-9}, à 5°, soit $p_K' = 9,0 \pm 0,06$, valeur comprise entre p_K' de IOH et de ClOH. Mme M. E. RUMPF.

L'effet électrostatique des substituants sur les constantes de dissociation des acides organiques. IV. Acides aromatiques; WESTHEIMER F. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1977-1980). — On a étudié l'effet électrostatique de substituants (Cl^-, Br^-, NO_2^-, C_6H_5, CH_3, etc.) sur les constantes de dissociation des acides phénylacétique, benzoïque, sur les

anilines et les phénols tous parasubstitués, par la méthode de Kirkwood et Westheimer (*J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 506 et 513). On trouve que l'effet électrostatique est le facteur prédominant dans la détermination de la force des acides carboxyliques, à l'exception des acides para-hydroxy et méthoxybenzoïques. Dans le cas des phénols et anilines, il joue un rôle important, mais non prédominant pour la variation d'acidité. La différence entre l'effet électrostatique et l'effet total est maxima dans les cas où l'interaction de résonance des groupements a déjà été indiquée par des considérations de moments dipolaires. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Ions carbonium et hydrolyse des halogénures d'alcoyle ; OGG A. R. Jr. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1946-1949). — Etude de la dissociation des halogénures de méthyle (en solution aqueuse) ; elle fournit un ion CH_3^+ avec un sextet ouvert et un ion X^- (X étant un halogène) ; elle est endothermique d'au moins 50 kcal/mol. et plus probablement encore d'environ 70 kcal. D'autre part la réaction avec OH_2 qui donne X^- et l'ion méthyle coordiné $CH_3OH_2^+$ n'est accompagné pratiquement d'aucun effet thermique. La comparaison avec les résultats expérimentaux relatifs à l'hydrolyse des halogénures de méthyle conduit à rejeter le mécanisme de Hugues-Ingold (faisant intervenir CH_3^+) en faveur du mécanisme de Olson-Halford (faisant intervenir $CH_3OH_2^+$). On suppose que les ions carbonium avec un sextet ouvert ne joue jamais un rôle appréciable dans les réactions organiques observables et que les mécanismes employant de tels ions doivent être abandonnés. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Coefficients d'activité des carbonates de baryum et de strontium dans des solutions aqueuses de chlorures alcalins ; HOGGE H. et JOHNSTON H. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2154-2156). — Les auteurs ont recalculé les coefficients moyens d'activité de CO_3Ba et CO_3Sr dans des solutions aqueuses de ClLi, ClNa, ClK à 25 et 40° C ; ces coefficients avaient été primitivement donnés par Townley, Whitney et Felsing (*Ibid.*, 1937, **59**, 631 ; cf. 1937, 244, **C. P.**). Les calculs de ces auteurs étaient incorrects à cause d'une évaluation erronée des molaritées moyennes, d'une mauvaise interprétation des constantes publiées par Mac Innes et Belcher (*Ibid.*, 1933, **55**, 2630 ; cf. 1934, 74 **C. P.** et 1935, **57**, 1683 ; cf. 1936, 55 **C. P.**), de différences dans le degré de dissociation de l'acide carbonique dans les divers halogénures alcalins. Cette dernière correction a pu être effectuée grâce aux observations de Walker, Bray et Johnston (*Ibid.*, 1927, **49**, 1235), relatives au rapport de coefficient d'activité des ions CO_3^{--} et CO_3H^- en solutions dans les chlorures alcalins. L'influence de ces corrections a pour résultat d'affecter de 40 0/0 environ la valeur de l'activité de CO_3Ba à la force ionique 1 et de doubler approximativement les valeurs de l'activité de CO_3Sr. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Constante de dissociation et titrage potentiométrique de l'acide sapoalbinique ; RUYSSEN R. et VERSTRAETE E. O. K. (*Naturw. Tyds.*, 1939, **21**, 125-136). — L'acide sapoalbinique, obtenu par hydrolyse de la saponine, se comporte en solution de 0,125 à 10 0/0 comme un acide organique univalent à constante de dissociation $K = 7{,}05 . 10^{-5}$. Cette valeur déduite du p_H, est confirmée par la conductibilité et la dissociation, sauf aux concentrations extrêmes. J. E. VERSCHAFFELT.

Propriétés thermodynamiques spécifiques de solutions ioniques diluées ; KIELLAND J. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 797-803). — Recueil de constantes physiques et d'équations simples pour une centaine d'électrolytes à 0 et 25° C, permettant de calculer les coefficients osmotique et d'activité pour les solutions simples des corps indiqués et de leurs mélanges. P. HENRY.

Etude thermodynamique des électrolytes forts dans des mélanges eau dense-eau légère. II. Chlorure de potassium ; LA MER V. K. et NOONAN E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1487-1491). — On a mesuré la f.é.m. des piles, avec transport, du type suivant :


Ag — ClAg | ClK (m dans OH_2 et OD_2) | ClK (m dans OH_2) | ClAg—Ag

pour les concentrations $m = 0{,}03$, 0,1, 0,4 M pour diverses proportions OH_2/OD_2, à 5,25, 45° C. On a calculé les variations d'énergie libre partielle moléculaire, d'eutropie, de chaleur interne correspondant au processus :

$$\text{ClK } (m \text{ dans } OD_2 \text{ et } OH_2) = \text{ClK } (m \text{ dans } OH_2)$$

On a calculé les coefficients d'activité absolus de ClK dans des mélanges isotopiques par rapport à ClK à la dilution infinie dans OH_2. M[me] M. P. RUMPF.

Les propriétés des électrolytes dans des mélanges d'eau et de solvants organiques. I. L'acide chlorhydrique dans des mélanges éthanol-eau et isopropanol-eau de constante diélectrique élevée ; HARNED H. S. et CALMON C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1491-1495). — Détermination de la f.é.m. de piles du type : H_2/ClH(m), ROH (X), OH_2 (Y)/ClAg-Ag, où ROH est l'alcool employé. On a opéré à 25° C avec des mélanges C_2H_5OH-OH_2 à 10 et 20 0/0 et C_3H_7OH-*iso* H_2O à 10 0/0, pour une échelle de concentrations de ClH comprise entre 0,005 et 2 M. On a également mesuré la densité des solutions. La détermination des potentiels étalons des piles dans ces mélanges a été faite à ± 0,05 mV. Détermination de la variation de potentiel étalon de la pile en fonction de la constante diélectrique du milieu pour des mélanges méthanol-, éthanol-, glycérine-eau. M[me] M. E. RUMPF.

Polarisation des électrodes à la quinhydrone ; CUPR V. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 14-27). — Prenant comme point de départ la première loi de diffusion de Fick, l'auteur en a déduit des relations exprimant la dépendance de la polarisation des électrodes à la quinhydrone avec l'intensité de courant, la résistance interne et la grandeur des électrodes employées. Le désaccord entre les résultats expérimentaux et les conclusions tirées de ces relations peut être dû à l'existence de cellules locales qui influencent les rapports entre le potentiel de l'électrode et l'intensité du courant qui la traverse. L'auteur a essayé de vérifier la seconde loi de diffusion de Fick en analysant les enregistrements de la dépolarisation des électrodes à la quinhydrone en fonction du temps. Les conclusions tirées de la discussion de cette loi ne sont pas confirmées par l'expérience car dans ce cas aussi l'existence de cellules locales se produisant. par suite de la séparation de H_2 et de O_2, respectivement sur les électrodes polarisées doit être prise en considération.
(Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Une note sur la communication de V. Cupr. « Polarisation des électrodes à la quinhydrone » ; ILKOVIC D. (*Coll. Trav. Chim.* Tchécoslovaquie, 1939, **11**, 176-178). — **Réponse à la note de D. Ilkovic ;** CUPR V. (*Coll. Trav. Chim.* Tchécoslovaquie, 1939, **11**, 179-183). — **Remarques sur la note précédente de V. Cupr ;** ILKOVIC D. (*Coll. Trav. Chim.* Tchécoslovaquie, 1939, **11**, 186-186). M. MARQUIS.

Nouvelles recherches sur les électrodes de

verre ; Kratz L. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 51-55). — A la verrerie Schott d'Iéna l'on a réussi à faire baisser la résistance ohmique de certaines qualités de verre jusqu'à 0,3 mill. d'ohm à 20° ; avec une électrode construite avec ce verre on peut apprécier au galvanomètre à aiguilles une différence de potentiel voisine de 3 mV équivalente à une différence de p_H de 0,05. Une précision encore plus grande est possible en utilisant le galvanomètre à miroir. G. MALFITANO.

Les bases scientifiques fondamentales de la polorographie ; v. Stackelberg M. (*Z. Elektrochemie*, 1930, **45**, 466-491). — Article d'ensemble (87 références bibliographiques). R. JOUVE.

Etudes fondamentales avec l'électrode à gouttes de mercure. II. Le courant de migration ; Lingane J. J. et Kolthoff I. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1045-1051). — Les auteurs ont modifié les équations d'Heyrovsky ; ils tiennent compte de la variation de coefficient effectif de diffusion des ions réductibles causée par l'addition d'un électrolyte étranger ; ces équations sont les suivantes :

$$\frac{i_l^0}{i_d} = \left(\frac{D\ (\text{sel})}{D\ (\text{ion})}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{1 - T^0_+}\right) \quad \text{(réduction du cathion)}$$

$$\frac{i_l^0}{i_d} = \left(\frac{D\ (\text{sel})}{D\ (\text{ion})}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{1 + T^0_-}\right) \quad \text{(réduction de l'anion)}$$

D étant le coefficient de diffusion soit du sel, soit de l'ion, T la tempéature absolue. Les auteurs ont étudié l'augmentation ou « exaltation » du courant de migration d'un ion réductible par la décharge d'une substance non chargée (comme l'oxygène). Les résultats expérimentaux montrent que l'accumulation d'ions OH^- sur la surface de l'électrode (due à la réduction de l'oxygène) diminue le nombre de transport effectif (et par conséquent l'exaltation du courant de migration) des ions réductibles. Mme M. E. RUMPF.

Signification thermodynamique des potentiels polarographiques de demi-ondes d'ions métalliques simples déterminés avec l'électrode à goutte de mercure ; Lingane J. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2099-2103). — Discussion de l'équation des courbes courant-voltage dans le dépôt électrolytique d'ions métalliques sur électrode à goutte de mercure. Lorsque le métal réduit est soluble dans le mercure, l'électrode à goutte est seulement sujette à une polarisation de concentration. On donne des résultats expérimentaux qui montrent que les potentiels de demi-ondes des ions métalliques sont repoussés vers les valeurs les plus négatives quand on augmente la force ionique de la solution. On donne une équation liant ces potentiels aux potentiels normaux étalons de ces métaux. On montre que la différence entre le potentiel polarographiquement de demi-ondes d'un ion métallique simple et son potentiel étalon est fonction de l'affinité du métal pour Hg, de sa solubilité dans Hg, de la cinétique du processus de diffusion dans la solution et dans les gouttes de mercure.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Recherches polarographiques avec électrode à goutte de mercure. IX. Titrages avec précipitations et avec des réactions redox ; Spalenka M. (*Coll. Trav. Chim.* Tchécoslovaquie, 1939, **11**, 146-164). — Description de titrages dans lesquels la fin de la réaction est déterminée au moyen de l'électrode à goutte de Hg soit « polarographiquement » soit sans enregistrement photographique, simplement par déviation du galvanomètre, c'est-à-dire « polarométriquement ». L'auteur a étudié de cette façon le titrage des ions Pb par les ions sulfate et des ions Zn par les ions ferrocyanure. L'étude de la titanométrie polarographique a été poursuivie en employant des sels ferriques, des bichromates, chlorates, bromates, iodates et ferricyanures. Ces titrages s'effectuent au mieux dans un vase à électrolyse dont le fond est recouvert d'une couche de Hg et qui sert d'électrode non polarisable, au lieu d'employer une électrode de référence séparée.

(Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Influence de la concentration sur le potentiel de réduction, à l'électrode à gouttes de mercure, des colorants monoazoïques sulfonés ; Hoang T. N. (*C. R.*, 1939, **208**, 1979-1981). — Etude systématique de l'influence de la concentration sur le potentiel de réduction, à l'électrode à gouttes de Hg, de certains colorants azoïques : orangé 2, jaune métanile, orangé 4, amarante, chrysoïne, nacarat. L'ensemble des résultats montre que le potentiel de réduction présente, en fonction de la concentration, des variations sensiblement de même forme : au-dessous d'une certaine valeur de la concentration, le potentiel est d'autant plus négatif que la concentration est plus grande ; mais au delà de cette valeur critique, qui peut différer d'un colorant à l'autre, le potentiel croît en valeur absolue avec la concentration, ce qui représente une variation anormale par rapport à la relation théorique concernant les réductions simples.

Y. MENAGER.

Anaylse chimique au moyen de l'électrode à goutte de mercure ; Perley G. A. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 225-235). — Historique de l'électrode à goutte de mercure ; examen des possibilités qu'elle offre en analyse qualitative et quantitative. Etude de ses avantages (universalité, rapidité) et de ses inconvénients (nécessité d'opérer toujours dans les mêmes conditions, limitation au dosage d'une même substance dans un même milieu). A. MORETTE.

Les potentiels de décomposition pour diverses densités de courant ; Kondra O. K. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1939, **12**, 148-152). — Les tensions de décomposition des solutions aqueuses du nitrate, chlorure et sulfate de Cu, de NO_3Ag et de SO_4Cd ont été déterminées par la méthode des courbes voltage-intensité. Les valeurs trouvées varient avec les dimensions de la cathode (en Pt) : elles sont plus faibles avec de grandes électrodes. L'auteur suppose une relation entre ce résultat et la nature du dépôt formé : lisse et homogène ou noir et pulvérulent. La formation de dépôts métalliques de ce dernier caractère serait due à la décharge simultanée d'ions complexes et d'ions simples. M. HAÏSSINSKY.

Les potentiels du zinc et du cadmium dans des solutions d'ions étrangers ; Lochkarev M. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1939, **12**, 156-158). — L'auteur critique un travail de Boltonnov (*J. Chim. Gén. Russe*, 1937, **7**, 2831) et les conclusions de cet auteur sur la nature du saut de potentiel qu'on observe à l'interface électrode/solution d'ions étrangers. M. HAÏSSINSKY.

Contribution à l'étude des potentiels dits « d'huile » ; Ehrensvärd G. et Sillén L. G. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 440-456). — Les potentiels « d'huile » prennent naissance dans des cellules électriques où un fluide non miscible à l'eau, « l'huile », se trouve intercalé entre des solutions électrolytiques aqueuses. L'explication de ces phénomènes est donnée par deux théories : la théorie « VD » basée sur l'équilibre de distribution des surfaces de séparation de phases huile-eau ; la théorie d'adsorption basée sur l'équilibre d'adsorption. Le calcul permet d'établir une formule pour les potentiels de distribution et de diffusion, dans le cas où l'électrolyte ne pénètre pas entièrement la phase

huileuse. Les rapports de potentiel, dans l'adsorption ionique, sont établis pour une couche dipolaire. Quelques résultats d'essais, difficiles à interpréter par la théorie « V.D », sont expliqués généralement par la théorie d'adsorption qui fait intervenir les propriétés polaires des molécules d'huile. Une signification physiologique possible du potentiel d'adsorption apparaît dans les notions de goût et d'odorat (50 références bibliographiques). R. JOUVE.

Nouveau grès pour les usages électrochimiques; KINGSBURY P. C. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 303-310). — Les produits argileux fortement vitrifiés, grâce à leur résistance à la corrosion presque complète, occupent une position unique en tant que matière première pour l'équipement électrochimique. Le grès, qui est le plus important de ces produits céramiques dans l'industrie chimique, est fabriqué sous la forme voulue et l'on en fait des pièces pesant plus d'une tonne. Pour la fabrication des échangeurs thermiques, on a remplacé le grès ordinaire par le carborundum. Un grès spécial, dense, très vitrifié est utilisé pour les opérations sujettes à de brusques changements de température. Les produits à base de cordiérite sont plus résistants aux alcalis caustiques et ceux qui contiennent de l'alumine fondue électriquement sont très résistants à l'abrasion. G. LAPLACE.

Redresseurs de courant pour l'électrochimie; KAESTLE F. L. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 205-216). — Revue sur divers modèles de redresseurs pour l'électrolyse industrielle. A. MORETTE.

Polarisation et survoltage; FERGUSON A. L. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 157-185). — Mesure de la polarisation et du survoltage au cours de l'électrolyse; influence de la densité de courant; existence d'une résistance de transfert. A. MORETTE.

Sur la formation des précipités anodiques; GLAZUNOV A. (*Chemické Listy*, 1933, **33**, 183-186). — L'auteur considère la formation du précipité anodique (en particulier dans le cas des peroxydes) comme une élimination primaire de l'ion complexe, ayant perdu sa charge, si celui-ci peut exister après perte de sa charge ou si sa solubilité dans l'électrolyte est faible. Si le courant a une faible densité, la décomposition de l'anion complexe est totale ou partielle. La structure du précipité anodique est en rapport avec le degré de stabilité de l'ion complexe, ayant perdu sa charge (c'est-à-dire avec la rapidité de sa décomposition) et elle dépend de plus de la propriété qu'ont les produits de décomposition de l'ion complexe, de donner une solution solide et enfin elle est en relation avec la densité de courant.

La vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène dans les bains de nickelage au sulfate de nickel; GREENE G. U. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 1-9). — Après un résumé des observations faites précédemment sur les causes de la décomposition de O_2H_2 en présence de sels métalliques, on décrit des expériences montrant que l'hydroxyde de nickel produit une décomposition rapide du peroxyde. Lorsqu'on ajoute O_2H_2 en quantités croissantes à un bain clair de sulfate de nickel, la vitesse de décomposition de O_2H_2 reste pratiquement constante, mais lorsqu'on accroît le p_H du bain, la vitesse de décomposition augmente ainsi que lorsque l'on élève la température du bain. G. LAPLACE.

Influence des non-électrolytes sur le rendement cathodique du dépôt de cuivre; JOSHI S. S., SOLAUKI D. N. et RAO T. V. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 167-175). — Etude quantitative du dépôt de Cu à partir des solutions de $SO_4Cu + SO_4H_2$ en présence de CH_4O, éthanol, glycérol et acétone à des concentrations variables. Le rendement cathodique (Cu déposé/Cu théorique) croît avec la concentration en éthanol ou glycérol jusqu'à une limite (99 0/0) rapidement atteinte, et correspondant à un rapport simple entre les concentrations moléculaires de SO_4Cu et des composés organiques, ce qu'on peut attribuer à la formation de cathions complexes du type $[Cu\ (\text{alcool ou glycérol})^n]^{++}$. Le méthanol et l'acétone commencent également par accroître le rendement cathodique, puis le font décroître pour des taux de non électrolytes >4 0/0 ce qui s'expliquerait par une sursaturation du bain en sel conducteur, aboutissant à une séparation du composé cuivrique cristallisé. M. GRANDPERRIN.

Le cobalt dans le traitement électrolytique des minerais de zinc; purification des électrolytes et récupération; CAMBI L. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 257-264). — Après avoir exposé les procédés généraux appliqués dans les usines italiennes, on décrit en détail les différents procédés de purification des électrolytes : procédé de cémentation, procédé à l'α-nitroso-β-naphtol, procédé au xanthogénate et la manière de récupérer ensuite le Co dans divers procédés. G. LAPLACE.

Anodes pour la production électrolytique du manganèse; FINK C. G. et KOLODNEY M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 41-65). — Le Mn est un métal de grande importance dans la fabrication de l'acier, mais les minerais des Etats-Unis ne sont pas utilisables pour la réduction thermique: ils ne peuvent être utilisés que par électrolyse des solutions de sulfate. Les anodes de Pb ne donnent pas satisfaction dans ces solutions parce qu'elles causent une perte de Mn par oxydation en O_2Mn. Les anodes de duriron ne peuvent pas être utilisées parce qu'elles dissolvent jusqu'à 5 0/0 du poids du métal déposé à la cathode. Une nouvelle anode contenant 30 à 50 0/0 de Sn, 0,3 à 0,4 0/0 de Co et le reste de Pb élimine la formation de O_2Mn et son emploi réduirait le prix de revient d'extraction électrolytique de Mn. On termine par une théorie de l'oxydation de l'ion manganeux par le peroxyde de plomb aux anodes de plomb. G. LAPLACE.

Le dépôt électrolytique du plomb à partir des solutions de sulfamate de plomb avec des agents d'addition; MATHERS F. C. et FORNEY R. B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 67-76). — Etude de l'effet d'un certain nombre d'agents d'addition sur les dépôts cathodiques de Pb à partir de solutions de sulfamate de plomb contenant de l'acide sulfamique libre. Les meilleurs dépôts, polis, à cristaux très fins et durs étaient produits avec des mélanges deux à deux de : aloïnes, résorcine, glu, pyrogallol, β-naphtol, caséine, acide malique, acide crésylique, furfural, et goulac. G. LAPLACE.

Dépôt de plomb sur les métaux usuels. I. Comportement des bains alcalins avec les cathodes de fer, aux basses densités de courant; JOSHI S. S. et RAO T. V. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 377-382). — Etude de l'influence de la densité de courant, de la température, de l'addition d'agents divers : gélatine, sels de thallium et d'antimoine dans une solution aqueuse alcaline de litharge. M. GRANDPERRIN.

Dépôt électrolytique des alliages argent-plomb; FAUST C. L. et THOMAS B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 217-228). — Le dépôt par voie électrolytique donne le moyen de préparer d'excellents alliages

Ag-Pb de support contenant 3 à 5 0/0 de Pb. On indique les conditions d'électrolyse pour obtenir des dépôts de Ag-Pb contenant 3 à 5 0/0 Pb à partir de bains de cyanure d'argent-tartrate dans lesquels on dissout de l'acétate de plomb. Des résultats constants ont été obtenus durant les expériences. De grosses variations de densité de courant, de température et d'agitation n'ont pratiquement pas d'effet sur la composition du dépôt lorsque l'on se trouve au voisinage des valeurs optimum pour chaque facteur. G. LAPLACE.

Porosité de l'argent déposé électrolytiquement sur l'acier ; MATTERS F. C. et GILBERTSON L. I. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 35-39). — La porosité des dépôts électrolytiques d'argent sur acier dépend de l'épaisseur de la couche, de la rugosité du métal de support et de la méthode d'application de la couche d'Ag. L'argenture à la brosse donne une meilleure protection avec une couche plus mince aux dépens de l'adhérence. L'emploi d'argent battu n'a pas d'action sur la porosité de l'argent déposé à la brosse sur l'acier. L'acier argenté au bain avec 0,04 — 0,10 mm. d'Ag, est utilisable pour la fabrication de la vaisselle industrielle. Les aciers argentés à la brosse avec 0,0025-0,005 mm. d'Ag. peuvent servir pour les récipients de nature temporaire où une grande adhérence mécanique n'est pas nécessaire. G. LAPLACE.

Etude de l'influence de quelques facteurs physicochimiques sur le dépôt électrolytique de l'argent ; JOSHI S. S. et PADMANABHAN S. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1938, **15**, 176-190). — Etude des conditions optima d'obtention d'un dépôt d'argent poli et adhérent en fonction de la durée d'électrolyse, de l'écart des électrodes, de la concentration de l'électrolyse, de la température, de l'intensité et de la présence de gélatine, essence de térébenthine, CS_2, méthanol, éthanol et acétone. L'addition de ces trois derniers composés au bain de NO_3Ag entraîne la formation de complexes qui se manifestent pas des discontinuités du rendement cathodique. Données numériques relatives à la conductivité, l'indice de réfraction, la densité, le nombre de transport et la viscosité. M. GRANDPERRIN.

Le déplacement électrolytique de l'or dans des alliages solides plomb-or ; SCHWARZ K. et STOCKERT R. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 464-466). — Des fils de Pb, ayant une teneur en Au de 0,04 0/0, ont été soumis à l'électrolyse, sous une densité de courant d'environ 2000 A/cm², correspondant à 0,1 V/cm. L'or se déplace à l'anode. Le nombre de passage, calculé par la formule de K. Schwarz, est en accord avec les résultats des essais, si on adopte Au comme non-valent. R. JOUVE.

Sur la connaissance de l'électrolyse des sels fondus ; DROSSBACH P. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 435-440). — L'étude de l'électrolyse de Cl_2Zn fondu, des mélanges fondus Cl_2Pb-ClNa, des mélanges de sels de métaux lourds fondus (Sn, Pb, Cd, Zn) montre qu'il n'existe aucune différence fondamentale entre l'électrolyse des solutions aqueuses et celle des sels fondus. Deux principes importants dans la séparation de deux métaux en solution aqueuse, sont valables dans l'électrolyse des sels fondus : 1° le passage d'un métal à l'état de complexe ; 2° l'électrolyse sous tension de polarisation limitée est identique à celle sous potentiel d'électrode limité dans le cas de l'électrolyse rapide.

R. JOUVE.

Piles photovoltaïques : les sensibilités spectrales des électrodes de cuivre, d'argent et d'or dans les solutions d'électrolytes ; CLARK P. E. et GARRETT A. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1805-1810). — On a déterminé la sensibilité spectrale d'électrodes de Cu, Ag et Au pour un certain nombre de radiations comprises entre 3650 et 6908 Å. Les valeurs du seuil photovoltaïque pour ces électrodes métalliques ont été déterminées. La sensibilité des électrodes recouvertes de métal et de quelques électrodes métalliques pour $\lambda = 5461$ Å est attribuée à la couche métallique. On suggère qu'il y a similitude de mécanisme pour les effets photovoltaïque et photoélectrique d'après la comparaison entre les valeurs des seuils photoélectriques des métaux aux différents stades du dégazage et des seuils photovoltaïques.

Mme M. E. RUMPF.

La réaction du zinc avec le sulfate de cuivre en solution aqueuse ; van STRATEN F. W. et EHRET W. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1798-1804). — Lorsqu'on fait agir Zn sur SO_4Cu, ce n'est pas un simple « déplacement » du métal qui se produit ; le dépôt obtenu est hétérogène et est constitué plutôt par des laitons. Etude de la réaction à 25,50 et 75°C et détermination de la composition des dépôts par analyse chimique et diagrammes de rayons X. Les auteurs trouvent qu'une augmentation de concentration de SO_4Cu provoque un accroissement de la teneur en Cu des dépôts, tandis que l'addition de SO_4Zn aux solutions de SO_4Cu diminue la teneur en Cu. D'autre part la quantité de Cu dans le dépôt augmente avec l'agitation de la solution, ce qui prouve que la réaction dépend de la diffusion. L'influence de la variation d'acidité des solutions sur la nature des dépôts est négligeable pendant la durée d'une expérience. On a également étudié les réactions secondaires résultant du contact prolongé des dépôts avec SO_4Cu en présence ou non de Zn. On propose un mécanisme électrochimique rendant compte de la formation de laiton par déplacement, avec l'hypothèse de la constitution locale d'éléments de pile. Mme M. E. RUMPF.

Sur le mécanisme de la réaction dans l'accumulateur de plomb ; DE KAY THOMPSON M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 253-255). — Le mécanisme de la réaction en pôle positif de l'accumulateur de Pb, proposé par Le Blanc implique le processus : $Pb^{++++} = Pb^{++} + 2F$. Cependant les essais effectués pour mesurer nu potentiel défini de l'équilibre Pb^{++++}/Pb^{++} avec une électrode indifférente ont donné un résultat négatif. D'autre part, Liebenow a admis la réaction : $O_2Pb = O_2Pb^{--} + 2F$. Ce mécanisme est difficilement admissible pour le processus de la charge, car la concentration des ions O_2Pb^{--} dans l'accumulateur est, d'après ce qu'on peut calculer, de l'ordre de 10^{-53} mol/l. et ne peut donc pas assurer le transport du courant. L'auteur propose de combiner les deux théories afin d'obtenir un résultat satisfaisant. La décharge pourrait bien se produire d'après la réaction de Liebonow, la concentration des ions O_2Pb^{--} étant appréciable lors du passage du courant et s'annulant à l'équilibre, mais, à la charge, ce seraient les ions Pb^{++} qui s'oxyderaient en ions Pb^{++++}, dont la concentration dépendrait de la vitesse de la réaction :



$$Pb^{++++} + 4OH^- = O_2Pb + 2OH_2$$

M. HAÏSSINSKY.

Les accumulateurs au cadmium-nickel ; HAUEL A. P. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 11-27). — L'accumulateur cadmium-nickel est largement utilisé en Europe mais pas en Amérique. On peut lui appliquer des conditions de service sévères puisque la matière active ne se détache pas et que de grandes fluctuations de température n'ont que très peu d'effets. La matière active des plaques positives est un mélange d'hydroxyde de nickel et de graphite cristallisé pur. Au lieu de graphite, on peut employer des paillettes de nickel métallique. La matière active des plaques négatives est formée d'oxyde ou d'hydroxyde de cadmium. On

étudie l'effet de la présence de Fe dans la pâte de Cd et de l'addition de HOLi à l'électrolyte KOH. Le Li est superflu dans le cas des électrodes positives contenant du graphite, si ce n'est qu'il combat les effets nuisibles des traces de Fe. L'absorption de CO_2 par HOK de l'électrolyte réduit la capacité de la batterie d'accumulateurs, du fait de la formation de CO_3Cd sur la surface des grains de OCd. G. LAPLACE.

Electrocinétique. XXI. Théorie électrocinétique. Potentiel d'écoulement à contre-effet électroosmatique; LAUFFER M. A. et GORTNER R. A. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 721-732). — Etude qualitative et quantitative de la théorie de la contre-pression électroosmotique; les résultats expérimentaux sont très bien vérifiés par cette théorie, qui comporte également vérification de l'application de la théorie d'Helmholtz aux potentiels d'écoulement des liquides organiques. Ces potentiels d'écoulement sont directement proportionnels aux pressions d'écoulement et inversement proportionnels aux conductivités spécifiques. La taille effective moyenne des pores d'un diaphragme de cellulose contenant de l'acétate d'éthyle est de 0,27 micron. P. HENRY.

Recherches sur le potentiel électrocinétique. III. Observations sur le mécanisme de l'apparition de la couche double dipolaire et la signification de la règle de Coehn; KANAMARU K. et TAKADA T. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 77-86). — Considérations sur l'analogie entre la couche double ionique et la couche double dipolaire, lesquelles formulées mathématiquement montrent que le potentiel ζ correspond au rapport $\frac{\mu}{V}$ (μ, moment dipolaire, V, volume moléculaire). Dans le cas du verre $\zeta = A\left(\frac{\mu}{V}\right)^B$, où A et B sont des constantes. D'autre part, en ce qui concerne le rapport $\frac{D-Dg}{D}$ où D désigne la constante diélectrique du liquide et Dg celle de la phase solide, rapport qui selon Coehn serait quantitatif, on ne peut l'évaluer qu'approximativement. Voici la formule empirique très générale que propose l'auteur :

$$\zeta = K\left(\frac{D-D_g}{D}\right) \cdot \left(\frac{\mu}{V}\right)^m$$

où K et m sont des constantes. — **IV. Potentiel électrocinétique du soufre en contact avec les alcools;** ID (*Ibid.*, 1939, **86**, 86-93). — D'après les formules exposées dans le mémoire précédent et en se servant des appareils déjà décrits (*Koll. Z.*, 1938, **83**, 288; cf. 1939, 124 **C. P.**), le potentiel ζ du soufre est apparu notablement plus faible que celui du verre mouillé dans l'eau. Lorsque S est mouillé par les alcools de la série aliphatique il a été constaté, à l'exception de CH_3OH, que le potentiel ζ est d'autant plus faible que la chaîne de la molécule d'alcool est plus longue. M. CATOIRE.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Préparation et propriétés de la forme hexagonale du nickel; LE CLERC G. et MICHEL A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1583-1585). — Par séjour prolongé de Ni cubique en atmosphère de CO, les auteurs ont préparé un Ni hexagonal, non ferromagnétique, qui n'avait pu être obtenu jusqu'ici que par pulvérisation cathodique, et dont les paramètres ont été établis à partir des diagrammes de Debye-Scherrer. La transformation du Ni hexagonal en Ni cubique s'accompagne d'une contraction linéaire et d'une absorption de chaleur. Le passage réversible d'une forme à l'autre se fait entre 170° et 250° et les propriétés catalytiques des deux variétés sont très différentes. Y. MENAGER.

Spectres d'émission X et structure électronique des alliages Al-Cu et Al-Ni; FARINEAU J. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 327-332). — Etude expérimentale de la répartition de l'intensité dans les bandes d'émission X dues aux électrons extérieurs des atomes d'aluminium (raie $K\beta_x$) et de nickel ou de cuivre (raie $L\alpha$), dans les alliages nickel-aluminium et cuivre-aluminium et déductions relatives à la structure électronique de ces alliages. Différentes particularités qui dépendent de la composition de l'alliage sont mises en évidence. Les résultats expérimentaux sont discutés à l'aide des caractéristiques physiques de ces alliages et de la théorie quantique des métaux. Cette théorie, qui dans le cas présent ne donne le plus souvent que des renseignements qualitatifs est en accord avec l'expérience. En particulier, les zones de Brillouin semblent encore exister dans ce cas. Des indications sont aussi fournies sur la localisation des électrons.

Etude aux rayons X d'alliages argent-cadmium; OWEN E. A., ROGERS J. et GUTHRIE J. C. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 231). — Détermination des limites entre phases dans le système Ag-Cd; recherche des structures cristallines et des paramètres réticulaires. Le nouveau diagramme d'équilibre ainsi établi diffère sensiblement de celui qui était admis jusqu'ici en particulier pour les concentrations en argent voisines de 20 0/0 et de 50 0/0. A. MORETTE.

Points de transformation dans les alliages cuivre-palladium; JONES F. W. et SYKES C. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 349). — Etablissement du diagramme d'équilibre du système cuivre-palladium au moyen de l'étude aux rayons X et de la mesure de la résistivité électrique et de la chaleur spécifique. Détermination de la structure de l'alliage de composition correspondant à la formule : Cu_3Pd. A. MORETTE.

Sur les transformations des fontes austénitiques; GALIBOURG J. et LAURENT P. (*C. R.*, 1939, **209**, 105-106). — Les transformations de 4 fontes austénitiques au cours de cycles thermiques allant de — 195° à 1100° ont été suivies au dilatomètre différentiel; on a déterminé les variations du module d'élasticité, de la résistance au cisaillement, à la pénétration, à la flexion statique et dynamique, et les modifications de l'aspect micrographique. On a constaté que ces austénites se comportent différemment sous l'action du refroidissement dans l'azote liquide, selon les conditions de leur formation : deux fontes (contenant Si, Mn et Ni) sont restés austénitiques et n'ont subi aucun changement mécanique; deux autres (contenant Si, Mn, Ni, Cr et l'une en plus Cu) ont subi une transformation martensitique, redonnant par réchauffage une austénite qui garde la forme de la martensite. Y. MENAGER.

Le durcissement structural des alliages aluminium-argent riches en aluminium; GUILLET L. et GUILLET L. fils (*C. R.*, 1939, **209**, 79-81). — Les solutions solides sursaturées en Ag, obtenues en trempant a partir d'une température élevée les alliages Al-Ag riches en Al, laissent déposer par revenu l'Ag de sursaturation. Cette précipitation a été étudiée sur trois alliages très purs à des températures et pour des durées de revenu différentes. Les courbes montrent que les maximums de dureté sont obtenus pour des temps de revenu faibles. L'examen micrographique

établit que la précipitation n'a lieu que lorsque le temps nécessaire pour obtenir ce maximum a été nettement dépassé. Enfin l'étude aux rayons X ne révèle pas la présence d'une phase γ, mais d'une phase intermédiaire sur la nature de laquelle il est difficile de se prononcer; les raies caractéristiques de la phase γ n'apparaissent que dans les alliages recuits à 550°.

Y. MENAGER.

Contribution à l'étude de la ségrégation dans les alliages cuivre-argent; SMITH S. W. et WATSON J. H. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 283). — Etude de l'influence de la substitution de 1 à 2 0/0 de nickel à une quantité équivalente de cuivre dans les alliages binaires cuivre-argent sur la ségrégation de ces alliages. On a déterminé la distribution des divers constituants pour les compositions voisines de l'eutectique et pour les produits riches en argent. A. MORETTE.

Etude du revenu de la solution solide aluminium magnésium; CALVET J., GUINIER A., JACQUET P. et SILBERSTEIN A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1903-1905). — Deux alliages à 7,4 et 11,8 0/0 de Mg dans Al ont été préparés par chauffage à 435° et maintenus en état de sursaturation par trempe à l'eau à température ambiante. On a étudié sur ces solutions solides l'effet d'un revenu à 200° en mesurant la dureté Brinell, examinant la structure au microspope après polissage électrolytique, et en identifiant les phases et mesurant le paramètre aux rayons X. On a trouvé un durcissement net au cours du revenu, durcissement par précipitation analogue à celui qui a été décrit au sujet des alliages Al Cu (*Ibid.*, 1938, **206**, 1972). Le microscope et les rayons X n'ont révélé ni phase intermédiaire de structure cristalline différente de celle de la phase β, ni changement de structure précédant la précipitation, ni augmentation de la maille, ni traînées centrales des diagrammes analogues à celles des alliages Al-Cu.

Y. MENAGER.

Sur les étapes du revenu des solutions solides aluminium-magnésium-zinc et leur durcissement structural; LACOMBE P. et CHAUDRON G. (*C. R.*, 1939, **208**, 1731-1733). — Les solutions solides ternaires Ag-Mg-Zn donnent lieu, par revenu à des températures inférieures a 150°, à un durcissement structural très net, dont on a étudié l'influence sur les propriétés mécaniques, limite élastique et charge de rupture. Les graphiques établissent que la plus forte variation de ces propriétés, et en particulier le grand accroissement de la limite élastique, doivent être imputés au premier stade du vieillissement qui correspond à la répartition régulière des atomes de zinc et de magnésium.

Y. MENAGER.

Propriétés mécaniques après durcissement structural des alliages aluminium-magnésium-zinc à faible teneur en magnésium et en zinc; HERENGUEL J. et CHAUDRON G. (*C. R.*, 1939, **209**, 109-111). — Un durcissement structural, se traduisant surtout par un accroissement important de la limite élastique (*Ibid.* 1939, **208**, 1731) est provoqué par l'addition aux alliages Al-Mg pauvres en Mg de petites quantités de Zn. Les auteurs étudient l'influence de la composition de l'alliage, du temps et de la température de revenu sur ce phénomène, et signalent tout l'intérêt que présentent ces alliages ternaires au point de vue des propriétés mécaniques. Y. MENAGER.

Les laitons de tournage et de taraudage; COOK M. et DAVIS E. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 423-436). — Etude des propriétés mécaniques des laitons en fonction de leur composition; influence de la teneur en plomb sur leur aptitude au tournage et au taraudage; effet de dimension et de distribution des particules de ce métal dans les alliages. A. MORETTE.

Essais de fluage des soudures et des joints soudés; BAKER W. A. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 327). — Essais de fluage de soudures moulées, à la température ordinaire et de longue durée. En ce qui concerne les alliages plomb-étain, les plus résistants sont ceux de composition voisine de l'eutectique; les alliages moins riches en étain ont une résistance nettement plus faible; les soudures contenant 6 p. d'antimoine pour 100 p. d'étain sont de 2 à 4 fois plus résistants que les produits non antimonieux. L'argent et le cuivre, comme impuretés augmentent la résistance au fluage. Dans les joints soudés, cette dernière dépend dans une large mesure de la nature du film aux surfaces de contact. A. MORETTE.

Un essai de laboratoire pour la détermination de l'aptitude à l'usinage; KENNEFORD A. S. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 437-451). — Description d'un nouvel essai mécanique consistant à peser les copeaux fournis par une lame de raboteuse en fonction du travail dépensé. Résultats obtenus pour diverses compositions d'alliages. A. MORETTE.

Notes sur l'usinage de l'aluminium et de ses alliages; DICKIN J. H. et ANDERSON G. A. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 396-410). — Etude des facteurs entrant dans l'aptitude à l'usinage (forme des outils, vitesse des machines, etc...) de l'aluminium et de ses alliages. Influence de la composition chimique. A. MORETTE.

Les propriétés d'usinage des alliages de cuivre; SALLITT W. B. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 411-422). — Revue des propriétés mécaniques générales des alliages de cuivre et de leur aptitude à l'usinage en fonction de la composition chimique. A. MORETTE.

Alliages de magnésium. VIII. Etude complémentaire des propriétés mécaniques de quelques alliages bruts; HAUGHTON J. L. et TATE A. E. L. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 215). — Effet du travail et des additions de métaux autres que l'aluminium et l'argent sur les propriétés mécaniques des alliages bruts de magnésium. Pour obtenir les meilleurs renseignements concernant le forgeage à basse température, il y a lieu de pratiquer l'essai de rupture dans des conditions convenables; le forgeage ne peut se faire à une température inférieure à 200° C; un recuit pratiqué entre le forgeage à basse température et l'essai de rupture est, en général, nuisible. Détermination des propriétés mécaniques d'alliages de magnésium avec Zn, Cd, Al, Ag, Mn. A. MORETTE.

La conductibilité thermique de quelques alliages industriels de cuivre et de nickel: DONALDSON J. W. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 387-393). — Détermination de la conductibilité thermique d'un certain nombre d'alliages de cuivre (laitons et bronzes d'aluminium) et de nickel (Monel, Inconel, bronzes ou nickel) dont l'analyse chimique complète est rapportée. La méthode employée est celle des anneaux et thermocouples avec une durée suffisante pour que l'état de régime soit établi; on a opéré entre 40° C et 520° C. Les résultats moyens diffèrent de 2 0/0 environ des valeurs extrêmes obtenues est sensiblement proportionnelle à la température; les alliages fondus ou laminés ont la même conductibilité. A. MORETTE.

La formation du peroxyde d'hydrogène au cours des réactions de corrosion; CHURCHILL J. R. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 77-91). — O_2H_2 se forme au cours de la corrosion de Al, Zn, Mg, Cd et plusieurs autres métaux généralement en présence d'un excès d'O_2. L'effet Russell que produisent ces métaux est sans aucun doute causé par la formation

de O_2H_2 sur la surface du métal et ce phénomène peut servir à déceler la présence d'une concentration locale de O_2H_2 et à étudier le développement des pellicules d'oxydes sur les surfaces métalliques. La formation de O_2H_2 par une surface d'Al est essentiellement cathodique et supprimée en rendant cette surface anodique. O_2H_2 est formé dans les réactions de corrosion par l'oxydation d'hydrogène atomique par de l'oxygène moléculaire. G. LAPLACE.

Relations entre la structure cristalline et la corrosion; DERGE G. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 289-301). — Nos connaissances actuelles de la métallurgie physique sont suffisantes pour montrer que les caractéristiques cristallines des métaux jouent un rôle important dans beaucoup de domaines, tels que les limites de résistance de Tammann, la corrosion intergranulaire, l'attaque sur les surfaces polies, le durcissement dû au vieillissement, les alliages à deux phases, les effets d'interface, et les orientations préférentielles, qui sont liés directement aux problèmes importants de la corrosion, et spécialement pour les métaux appliqués en couches protectrices L'importance de la résolution de ces problèmes de corrosion dans leur action initiale, a été accentuée, et l'on a montré comment un jugement plus fondamental de beaucoup de ces actions peut être acquis en donnant plus de considération à la structure cristalline des métaux et des alliages impliqués. G. LAPLACE.

L'oxydation directe du zinc; VERNON W. H. J., AKEROYD E. I. et STROUD E. G. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 253). — Etude de l'oxydation du zinc à l'air entre 25° et 400° C ; le métal employé était à 99,95 0/0 avec Pb, Fe, Cu, Cd comme impuretés. Au-dessous de 225°, l'attaque du métal reste très lente ; elle est d'ailleurs conditionnée par la nature de la surface et la façon dont elle a été préparée. Ce film d'oxyde est très résistant et empêche toute volatilisation du zinc au-dessous de 400° sous la pression atmosphérique. Le degré d'oxydation étant exprimé par l'augmentation W de poids de l'échantillon, en fonction du temps t, on a :

$$W = k \log (at + 1)$$

où a et k sont des constantes ; cette relation est mieux vérifiée au-dessus de 225° qu'au-dessous. En fonction de la température, on a :

$$d (\log W) = - \frac{Q}{R T_2}$$

Au-dessous de 225°, l'exactitude de cette relation dépend beaucoup de la nature de la surface métallique. Cette température de 225° que l'on retrouve constamment comme constituant un point singulier, correspond vraisemblablement à l'existence d'une cristallisation de l'oxyde. A. MORETTE.

La protection de l'argent par dépôt électrolytique de glucine; PRICE L. E. et THOMAS G. J. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 379-386). — Etude des conditions dans lesquelles on peut déposer un film protecteur sur l'argent par électrolyse d'une solution ammoniacale de sulfate de glucinium ; le métal fonctionne comme cathode ; la concentration en ammoniaque doit être telle que le p_H correspondant du bain ait une valeur comprise entre celle provoquant la formation de sulfate basique $SO_4Gl\ Gl(OH)_2$ et celle nécessaire pour la précipitation complète de l'hydroxyde. On a également réalisé un film protecteur en opérant d'une façon analogue avec $(NO_3)_2Gl$, Cl_2Gl, Cl_3Al, $(SO_4)_3Al_2$. Essai théorique sur le mécanisme du phénomène. A. MORETTE.

Vitesse de dissolution du zinc et de l'aluminium cathodiques; CALDWELL B. P. et ALBANO V. G. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 101-103). — Etude du phénomène de la protection cathodique du point de vue cinétique dans le but d'obtenir une explication des facteurs contrôlant cette action. La corrosion par un acide d'une cathode de Zn avec diverses densités de courant est étudiée par la courbe des vitesses de corrosion en fonction du temps et par l'étude des coefficients de température. En outre, on étud e la corrosion de Al cathodique dans des électrolytes acide, neutre, et alcaline, et l'effet de l'agitation sur la corrosion dans ces circonstances. La nature et l'épaisseur du film de solution immédiatement adjacent à la cathode déterminent l'étendue de la corrosion du métal cathodique. Lorsque Al devient cathodique dans une solution de SO_4Na_2, il subit la corrosion au lieu d'assurer la protection. Cependant, dans une solution de HONa, sa vitesse normale de corrosion n'est pas altérée lorsqu'on le rend cathodique. G. LAPLACE.

Les propriétés cathodiques du couple zinc-fer dans les robinets à eau chaude; SCHIKORR G. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 147-155). — Des expériences entreprises sur les tubes d'acier galvanisé ont montré que le zinc se comportait comme une cathode lorsqu'il était submergé dans le robinet à eau chaude. Cette propriété de Zn serait en général établie définitivement pour les températures supérieures à 70° C. Ces résultats expérimentaux expliquent un certain nombre de phénomènes de corrosion singuliers observés dans la pratique avec les tubes de fer galvanisé utilisés dans le service de l'eau chaude. G. LAPLACE.

L'oxydation anodique de l'aluminium; CUTHBERTSON J. W. (*J. Inst. Métals*, 1939, **65**, 303). — Etude de l'oxydation anodique de l'aluminium dans différents électrolytes par la détermination des courbes intensité-temps, voltage-temps, voltage-intensité. Utilisation du courant alternatif pour l'électrolyse et emploi d'un oscillographe cathodique pour le tracé des courbes. L'allure du phénomène est sensiblement la même avec les acides sulfurique, oxalique et chromique ; ce dernier fournit le film le plus homogène et le plus dense. A. MORETTE.

Inclusions de fondant dans les revêtements d'étain préparés à chaud; ROCQUET P. (*Publ. Internat. Tin Res. Devel. Council*, 1938, n° 80). — Lorsque des objets en acier doux sont soumis à l'étamage à chaud, les petites fissures que présente leur surface peuvent retenir par capillarité des particules de fondant qui s'y maintiennent malgré l'immersion ultérieure dans le bain d'étain fondu. En enlevant la couche d'étain par une attaque à Hg à froid, l'auteur a étudié les défauts ainsi produits sous cette couche. Le fondant usuel est le plus souvent un mélange de chlorures de zinc et d'ammonium ; aussi les inclusions, formées de sels hygroscopiques, absorbent-elles, si la couche d'étain est mince, l'humidité atmosphérique en provoquant une corrosion locale de la surface étamée. Il en résulte de petites taches jaunes constituées par de l'hydroxyde d'étain, un peu d'hydroxyde de fer, et des chlorures. Dans le cas d'aciers au Si, le nombre des inclusions peut être accru par une corrosion intracristalline, qui peut cependant être complètement évitée par un décapage convenable. Y. MENAGER.

Estimation électrométrique de la corrosion des alliages d'argent et de cuivre; PRICE L. E. et THOMAS G. J. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 129-140). — Détermination des produits de la corrosion de l'argent et de ses alliages (SO_4Ag_2, SAg_2, OCu, SCu), par une méthode potentiométrique. A. MORETTE.

Etude des réactions cathodiques dans la corrosion métallique ; Hoar T. P. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 217-224). — Etude du mécanisme et du rôle des réactions cathodiques (libération d'hydrogène, formation d'oxhydriles) dans la corrosion.

A. MORETTE.

La classification des inhibiteurs anodiques et cathodiques ; Chyzewski E. et Evans U. R. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 115-128). — Recherche des substances qui, habituellement considérées comme inhibitrices anodiques ou cathodiques de la corrosion, accélèrent au contraire l'attaque dans certaines conditions.

A. MORETTE.

Nature de l'impureté cathodique dans la corrosion du fer ; Brennert S. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 93-100). — Ce ne sont pas comme il a été suggéré auparavant des impuretés telles que le graphite ou le carbure qui jouent le rôle de cathode dans la corrosion du fer, mais l'oxyde superficiel sous forme de film.

A. MORETTE.

Passivité et corrosion des métaux ; Müller W. J. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 150-167). — Exposé des recherceh sur la passivité des métaux comme par exemple dans le cas du thallium immergé dans des solutions de HONa. La corrosion est empêchée par la couche d'oxyde, mais à condition que la porosité soit faible ; lorsque la porosité augmente, la corrosion apparaît et progresse.

M. CATOIRE.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Relations tension-surface pour des couches monomoléculaires d'acides et d'alcools de la série grasse ; Nutting G. C. et Harkins W. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1187). — Détermination des relations tension-surface pour des couches monomoléculaires d'acides gras dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 14 et 20 et d'alcools ayant 14 à 18 atomes de carbone, à 20°C ou 25°C (la température étant constante à 0,01° près dans la solution sous jacente et à 0,1 à 0,2° dans l'air au-dessus). Contrairement à ce qui a été énoncé par d'autres auteurs, les surfaces moléculaires dans les films liquides condensés diminuent avec la longueur de la chaîne. Pour 16 à 20 atomes de carbone, les surfaces limites pour la tension 0 sont respectivement pour les acides gras (26,75), 24,59, 24,41, 24,00, 23,64 Å^2 ; (la valeur entre parenthèses pouvant correspondre à un film incomplètement condensé). On en déduit que l'énergie de van der Waals augmente avec la longueur de la chaîne et rapproche les molécules lorsque l'attraction intermoléculaire augmente. A l'état de solide plastique, les chaînes sont étroitement serrées et l'effet analogue est très faible. Les surfaces limites moléculaires pour la tension 0 pour les alcools à 20° est voisine de 21,9 Å^2 et cette valeur est presque constante pour les chaînes carbonées entre 14 et 18 atomes de carbone. Les surfaces de couches monomoléculaires aux hautes pressions sont par suite déterminées par l'écart avec 21,9 Å et régularisés par la compressibilité du film. La pression du point de transformation liquide → solide plastique augmente de 6,2 dynes/cm. pour 14 carbones à 12,2 dynes/cm. pour 18 carbones dans le cas des alcools à 20°, mais les valeurs correspondantes pour les acides à 25° sont beaucoup plus constantes et augmentent de 21 à 24 dynes/cm. quand on passe de 15 à 19 atomes de carbone.

Mme M. E. RUMPF.

Sur l'étude de phénomènes d'adsorption aux interfaces ; Aubry M. (*C. R.*, 1939, **208**, 2062-2064). — Les variations de la tension interfaciale, au contact de l'eau, de solutions d'acide oléique ou autres molécules actives dans Cl_4C, ont été étudiées par la méthode de Trillat. L'auteur en tire un procédé de dosage de la substance dissoute, et de mesure des quantités de molécules actives adsorbées au contact de diverses substances. Ce dosage appliqué aux solutions de cyanine avec une précision de 10^{-4} g. près, montre que l'adsorption de ce colorant à l'interface eau-Cl_4C suit la loi de Freundlich.

Y. MENAGER.

Les relations tension-surface et tension-température pour des couches monomoléculaires étalées d'acides myristique et pentadécylique ; Nutting G. C. et Harkins W. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **61**, 2040-2046). — On a étudié l'effet de la température sur la tension f pour une surface moléculaire constante a de couches monomoléculaires d'acides myristique et pentadécylique. La valeur de la pente $(\delta f/\delta T)\ a$ est de l'ordre de 0,8 à 1,2 pour les films intermédiaires et de 0,15 à 0,2 pour les films étalés. On a déterminé les isothermes tension-surface pour l'acide myristique à diverses températures comprises entre 6,7 et 25° C. La compression des films intermédiaires se fait en suivant un processus qui nécessite un certain temps pour être complet et pendant lequel la tension augmente, avec le temps à température et surface constantes et pendant lequel la surface augmente avec le temps sous tension constante. A température constante, un film intermédiaire semble subir une transformation graduelle en un film liquide condensé par accroissement de pression et à cause de la diminution de surface moléculaire qui en résulte. Pour ce film liquide condensé, il existe une relation linéaire entre la pression et la surface. Dans le cas de l'acide pentadécylique, on constate à 25° une brusque transformation de ce film en un film plastique solide pour 21,3 dynes/cm. et 20,52 Å^2. Pour toute molécule en chaîne longue, la surface moléculaire pour la transformation liquide → solide est beaucoup plus indépendante de la substance du film que de la tension.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Interaction moléculaire dans les couches monomoléculaires : viscosité des liquides à deux dimensions et des solides plastiques. V. Acides gras à longue chaîne ; Boyd E. et Harkins W. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1188-1195). — On a mesuré la viscosité (σ) de couches monomoléculaires d'acides à longue chaîne sur une solution aqueuse (acides pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécanoïque, arachidique) ; avec les films liquides condensés, l'augmentation du logarithme de la viscosité est proportionnel à la tension superficielle du film, ce qui est exprimé par la relation : $\log\sigma = \log\sigma_0 + kf$. Dans le cas d'eau sous-jacente de p_H 2, on a trouvé en outre les relations suivantes : la viscosité des films liquides augmente rapidement avec la longueur de la chaîne de carbones ; les films liquides ou condensés présentent une viscosité newtonienne ; la viscosité des films « plastiques » (ou condensés à haute tension) diminue au contraire avec la longueur de la chaîne et ils n'ont pas de viscosité newtonienne ; l'augmentation de viscosité entre le film condensé à basse tension et le film condensé à tension élevé est d'autant plus grande que la chaîne de l'acide gras est plus courte. Au delà de la tension de transition, la viscosité superficielle augmente moins rapidement et tend vers une valeur constante ; les viscosités des couches monomoléculaires d'acides sont beaucoup moindres que celles des alcools correspondants.

Mme M. E. RUMPF.

Propriétés électriques de films multimolécu-

laires; Race H. H. et Reynolds S. I. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1425-1432). — Des mesures électriques relatives à des films multimoléculaires ont pu être faites au moyen d'une électrode à goutte de mercure, mais il faut prendre des précautions spéciales pour éviter la poussière pendant les mesures. La constante diélectrique des couches multimoléculaires, construites à partir de films monomoléculaires d'acides stéarique et arachidique et portées sur des supports contenant des sels de Ba,Cd,Ca,Cu,Pb est de 2,55 avec de légères variations suivant le métal, mais surtout suivant le p_H du support. La constante diélectrique est indépendante de l'épaisseur de la couche et de la fréquence jusqu'à 10^6 cycles/sec. Les pertes diélectriques sont de l'ordre de $\delta = 0{,}0009$ pour les stéarates de Cu et de Cd et l'arachidate de Cd ; il ne semble pas qu'il y a de rapport entre la perte diélectrique et la fréquence ou la constitution du film. Des forces diélectriques de l'ordre de 2×10^6 volts/cm ont été obtenues, mais elles sont variables à cause des trous et craquements produits dans la couche. En général, les films ayant la plus grande force diélectrique ont été obtenus à partir de bains de plus haut p_H. Les films squelettiques ont des propriétés électriques en accord avec l'idée que l'on a de leur structure physique. Mme M. E. RUMPF.

Relations énergétiques dans les transformations de systèmes à 3 dimensions en systèmes à 2. La chaleur latente et l'entropie d'étalement des acides myristique et pentadécylique; Harkins W. D. et Nutting G. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1702-1704). — Les auteurs ont appliqué l'équation de Clapeyron sous la forme :

$$\Delta h = \lambda S \rightarrow F = T(\partial f / \partial T)_a (a_F - a_S)$$

pour calculer les chaleurs latentes d'étalement de cristaux d'acides myristique et pentadécylique pour la formation d'une couche monomoléculaire sur SO_4H_2 0,01 *n*. Les mesures qui ont servi à ce calcul consistent en la détermination des tensions d'un film en équilibre avec des cristaux à diverses températures et des surfaces moléculaires à chaque température et pour chaque tension. On trouve que les chaleurs latentes d'étalement augmentent avec les surfaces moléculaires d'une façon presque linéaire de 6020 cal./mol. pour 22,1 Å² à 8060 cal./mol. pour 28,7 Å pour l'acide myristique (14 C). L'accroissement d'entropie correspondant est de 14,5 à $18{,}9 \times 10^{-16}$ ergs/degré/mol... Pour l'acide pentadécylique (15 C), la chaleur latente d'étalement est d'environ 1000 cal./mol. moindre.

Mme M. E. RUMPF.

Recherches empiriques et théoriques de la vitesse de sorption de gaz par les corps poreux I; Wicke E. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 167-186). — On a pris comme matière adsorbante diverses sortes du charbon, et comme matière adsorbée la vapeur de benzène. L'examen des isothermes d'adsorption et de désorption en fonction du temps montre que la vitesse de l'adsorption est un peu plus lente que celle de la désorption et que la chaleur émise durant l'adsorption est plus faible que celle utilisée durant la désorption.

G. MALFITANO.

Détermination du pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de fruits. Adsorption de l'iode; Matiu A. I. et Maiorovici C. (*Bul. Soc. Stunte Farm. România*, 1939, **4**, 208-257). — Pour étudier l'adsorption de l'iode par les charbons actifs dans de bonnes conditions, on a adopté la méthode indirecte qui consiste à agiter une quantité donnée de charbon avec des solutions d'iode à diverses concentrations, à en séparer le charbon et à doser l'iode non adsorbé. Le milieu solubilisant choisi est l'eau, en présence de IK. L'état de division du charbon influe sur l'établissement de l'équilibre. On a choisi une granulation de 0,07 mm. et une proportion de 17 g. d'IK au litre pour les solutions de I_2 *n*/10. La vitesse d'agitation et la lumière n'ont aucune influence sur l'adsorption. La qualité des charbons activés croît dans l'ordre des substances activantes : acide phosphorique ordinaire, acide sulfurique et chlorure de zinc. Le temps et la température d'activation ont aussi une influence sur le pouvoir adsorbant, ainsi que la température de carbonisation. G. LAPLACE.

Charbons activés pour masques à gaz; Gaudini A. et Brambilla M. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 193-199). — Après un bref examen du problème général de la production des charbons activés et une étude des qualités essentielles d'un bon charbon pour masque filtrant, on recherche les matières pouvant être utilisées pour une vaste production autarchique de charbons pour masques à gaz. Les pépins de raisins, les graines de tabac et le marc d'olives épuisé se sont révélés comme les substances les plus indiquées pour cet usage. Le marc d'olives a donné directement un charbon doué des qualités demandées. Dans le cas des pépins de raisins et des graines de tabac, on a étudié les possibilités de leur conférer la densité et la dureté nécessaires par compression. G. LAPLACE.

Représentation et interprétation des résultats relatifs à l'adsorption de diverses classes de composés organiques par le charbon en solution aqueuse; Amiot R. (*C. R.*, 1939, **208**, 1575-1577). — L'auteur applique une formule de Chakravarti et Dhar à l'étude de l'adsorption par le charbon animal en solution aqueuse des alcools primaires et monoacides gras, polyalcools et sucres, polyacides, mono et polyphénols. Il trouve que le nombre de molécules actives de l'adsorbant neutralisées par chaque molécule adsorbée, augmente avec la complexité de la molécule. Il en est de même pour le coefficient d'affinité des mono et polyalcools, et des mono et polyacides gras, tandis que celui des mono et polyphénols reste sensiblement constant. Y. MENAGER.

L'adsorption des acides organiques dans des mélanges simples et mixtes; Yermolenko N. et Levina S. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 451-464). — Etude de l'adsorption, sur le charbon animal activé, d'un mélange d'acide salicylique (0,005 *n*) et d'acide butyrique (0,005 *n*) en solution dans des solvants constitués par des mélanges *a*) de composants non polaires ; Cl_4C-C_6H_6, *b*) d'un composant non polaire et d'un composant polaire n'affectant pas la polarité du premier : Cl_4C-$C_6H_5CH_3$, $C_6H_6C_6H_5CH_3$, C_6H_6-$CHCl_3$, *c*) d'un composant non polaire et d'un composant polaire affectant la polarité du premier : C_6H_6-C_2H_5OH, Cl_4C-C_2H_5OH, Cl_4C-$(CH_3)_2CO$, *d*) de composants polaires : OH_2-C_2H_5OH, $(CH_3)_2CO$-C_2H_5OH, $CHCl_3$-$(CH_3)_2CO$, $CHCl_3$-C_2H_5OH. Dans un milieu donné, le caractère de l'adsorption d'un des acides n'est pas modifié de manière fondamentale par la présence de l'autre ; l'acide salicylique, qui seul est le plus adsorbé, reste le plus adsorbé dans le mélange. Dans les mélanges de solvants de même polarité ($(CH_3)_2CO$-C_2H_5OH) ou de même nature (C_6H_6-$C_6H_5CH_3$) la quantité totale d'acide adsorbée est presque constante. Dans les mélanges *b*) et *c*) (ou *d*)), la quantité totale d'acide adsorbée diminue régulièrement quand la quantité de solvant non polaire (ou le moins polaire) dans le mélange augmente. En solution dans des solvants purs d'une même série homologue, l'adsorption de chacun des deux acides du mélange diminue régulièrement quand la constante diélectrique du solvant diminue et que sa polarisation moléculaire augmente

(Texte en anglais.) M. BASSIÈRE.

Adsorption de l'azobenzène cis et trans; FREUNDLICH H et HELLER W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2228-2230). — Etude comparative des adsorptions par O_3Al_2 et par le charbon de l'azobenzène *cis* et *trans* en solution dans l'éther de pétrole et dans le méthanol. L'isomère *cis* est adsorbé plus fortement par O_3Al_3, en particulier pour les solutions dans l'éther de pétrole, moins pour les solutions méthyliques; l'isomère *trans* est adsorbé plus fortement par le charbon, en particulier dans le méthanol, moins dans l'éther de pétrole. Ceci est en accord avec la théorie suivante : le corps dissous le plus hydrophile (isomère *cis*) est adsorbé plus fortement par un adsorbant hydrophile (O_3Al_2 dans un milieu plus hydrophobe (éther de pétrole qu'un adsorbant plus hydrophobe (charbon) dans un milieu plus hydrophile (alcool méthylique). L'azobenzène *cis* étant plus hydrophile que l'azobenzène *trans*, l'isomère *cis* est beaucoup plus soluble dans l'eau et le méthanol et moins soluble dans l'éther de pétrole que l'isomère *trans*.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes sur les séries lyotrophes. II. Adsorption de sels par la gélatine; DOCKING A. R. et HEYMANN E. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 513-529). — L'adsorption de sels neutres par la gélatine isoélectrique, desséchée ou non, conduit aux séries suivantes :

Sels de K : $SCN^- > I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > C_2H_3O^- > C_4H_4O_6^{--}$ et SO_4^{--}

Sels de Li : $I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{--}$

Sels alcalins $Li^+ > NH_4^- > Na^+ > K^+$

Sels alcalinoterreux : $Ba^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$.

D'une façon très générale, ces sels agissent sur la solubilité de la gélatine en l'augmentant, mais avec une action décroissante dans l'ordre des séries ci-dessus, ou bien n'agissent pas; seuls SO_4K_2 et $C_2H_3O_2K$ la diminuent. Discussion des relations entre l'action lyotrope de ces sels et les différents facteurs (adsorption, hydratation...).

P. HENRY.

Adsorption d'ions ammoniacaux complexes sur un gel de silice; SMITH G. W. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 637-646). — Adsorptions isothermes des complexes $(NH_3)_4Zn^{++}$, $(NH_3)_4Cu^{++}$, $(NH_3)_4Ni^{++}$ et $(NH_3)_2Ag^+$ et de leurs mélanges binaires, ternaires et quaternaires par le gel de silice, à partir des solutions de concentrations initiales *n*. Les adsorptions, en milliéquivalents par gramme de SiO_2, sont classées dans l'ordre décroissant ci-dessus ; l'équilibre est plus vite atteint avec Ag qu'avec les ions bivalents. En mélanges l'adsorption spécifique d'un constituant dépend de celles des autres corps présents et décroît en présence d'un autre fortement adsorbé.

P. HENRY.

Etude des réactions des fibres de soie avec les colorants, acides et basiques; HOFFMAN E. C. et MACK P. B. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 647-662). — Etude des conditions d'adsorption de 7 colorants par la soie, en fonction des concentrations en colorant de la température, du temps d'immersion, du p^H et de l'hydrolyse éventuelle du bain. L'équilibre est toujours atteint en 8 heures à 25°C.

P. HENRY.

Contrôle physico-chimique des propriétés des argiles; SULLIVAN J. D. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 349-375). — La plasticité, « la travaillabilité » et d'autres propriétés des argiles dépendent pour une grande part de la nature colloïdale de l'argile, qui à son tour est fonction de la pellicule d'eau entourant chaque particule. Cette pellicule d'eau dépend de la nature des charges dans l'atmosphère ionique qui entoure les particules. Le remplacement d'une base interchangeable par un autre cathion peut changer le caractère de la pellicule d'eau et par conséquent certaines propriétés de l'argile. On donne les résultats de nombreuses expériences effectuées pour mesurer l'effet des bases interchangeables sur les propriétés d'une argile plastique réfractaire.

G. LAPLACE.

Adsorption d'acides par les résines synthétiques; BROUGHTON G. et LEE Y. N. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 737-741). — Détermination des vitesses d'adsorption de SO_4H_2 et ClH par des résines du type amine aromatique-formaldéhyde. Les très faibles valeurs de l'équilibre d'adsorption indiquent une condensation probable, tant des groupes aminés que du noyau.

P. HENRY.

Adsorption de pigments: surface spécifique de quelques oxydes de zinc; EWING W. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1317-1321). — Etude de l'adsorption sur divers pigments à base d'oxyde de zinc des corps suivants : stéarate de méthyle, dipalmitate de glycol et tristéarate de glycérine. On constate que la molécule de dipalmitate de glycol couvre une surface double de celle couverte par la molécule de stéarate de méthyle. On a calculé les surfaces spécifiques des pigments d'après ces mesures d'adsorption et trouvé des valeurs concordant avec celles que l'on peut calculer par la méthode photomicrographique. Les films sont monomoléculaires ; il arrive aussi qu'ils soient constitués par plusieurs couches superposées monomoléculaires.

Mme M. E. RUMPF.

Les composés chélatés comme agents de flottation; DE WITT C. C. et VON BATCHELDER F. (*J. amer. Chem Soc.*, 1939, **61**, 1247-1249). — Les auteurs ont étudié l'action des aldoximes suivantes : salicylaldoxime, *m*- et *p*-hydroxybenzaldoximes comme agent de flottation pour la séparation de leurs gangues siliceuses de la chalcocile, de la covellite, de l'azurite, de la malachite et de la cuprite. — **Les oximes normales comme agents de flottation** ID. (*Ibid.*, p. 1250). — Les auteurs montrent que l'heptaldoxime et l'octaldoxime permettent également de séparer les minerais précédents de leur gangue siliceuse.

Mme M. E. RUMPF.

Quelques observations sur les impuretés colloïdales de l'eau distillée; PENNYCUICK S. W. et WOOLCOCK C. E. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 681-685). — L'eau de conductibilité qui ne contient pour ainsi dire plus d'électrolytes, ne convient pas encore pour certaines réactions telles que la préparation d'or colloïdal par le formaldéhyde. Il faut alors éliminer les dernières impuretés, qui sont de nature colloïdale ; on dispose de trois moyens : repos de plusieurs semaines, solidification, addition de Cl_4Sn à un p_H compris entre 9,7 et 16,3.

P. HENRY.

Sur la formation d'empois d'amidon. II. Analyse photoélectrique et ultramicroscopique. Mesures thermométriques et conductométriques; KÜNTZEL A. et DOEHNER K. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 124-130 et 130-135). — Une suspension de fécule de pomme de terre à 0,5 0/0 est chauffée lentement dans une cuvette au travers de laquelle l'on fait passer le rayonnement d'une petite lampe de 6 volts ; ce rayonnement est reçu par une cellule photoélectrique. On a enregistré simultanément l'augmentation de la temperature et les variations du courant photoélectrique. La formation de l'empois procède par 2 stades nettement distincts : à 58. 1° l'absorption de la lumière par la fécule commence par augmenter et atteint un maximum à 59°,8 ; l'absorption diminue ensuite rapidement et la suspension apparaît de plus en plus transparente. Des observations ultramicroscopiques et considérations théoriques les auteurs concluent que la structure mi-

croscopique de l'amidon est d'abord affectée, le grain devenant opaque ; ensuite le processus d'hydratation commence et le grain se gonfle en redevenant transparent. Des blocs de pomme de terre, plongés dans l'eau d'un thermostat, sont chauffés lentement en notant la température du bain et celle de l'intérieur du bloc où l'on a introduit une pile thermoélectrique. On constate que lorsque la *T* du bain atteint 62°, celle du bloc qui en était voisine tombe à 58° ; cette *T* est celle de la transformation de l'amidon laquelle absorbe de la chaleur. Selon les auteurs cette chute de T indique la chaleur de fusion des cristallites. Le chauffage d'une suspension de fécule à 2 0/0 a donné les mêmes résultats. En mesurant la conductivité d'une suspension de fécule à 0,5 0/0 en fonction de *T* les auteurs situent à 62° le point critique parce que la conductivité qui monte linéairement s'élève brusquement à partir de 62°. Ils expliquent ce fait en admettant que la dégradation de l'amidon libère des complexes d'amidon et d'acide phosphorique. — **III. Relation entre l'hydratation et la formation d'empois ;** Id. (*Ibid.*, 1938, **86**, 254-258). — Exposé des recherches dans lesquelles on a constaté, en utilisant le dilatomètre de Svedberg, que dans un système fécule-eau après chauffage à 80° le volume se contracte de 0,008 cm^3 par g. de fécule. — **IV. Influence des sels chromiques sur la formation d'empois ;** Id. (*Ibid.*, **86**, 258-270). — On recherche si l'amidon n'est pas susceptible de subir une modification comparable au tannage. Dans une suspension de grains de fécule à 10 0/0 additionnée de sels de Cr, alcalinisée légèrement par HONa l'allure de la transformation en empois n'est pas modifiée. G. MALFITANO.

Sol d'hydroxyde cuivrique ; Mittra R. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **15**, 174-182). — Préparation d'un sol d'hydroxyde cuivrique et étude de l'« effet de dilution » anormal, de l'antagonisme ionique et de ses propriétés différentes avec la coagulation.

M. GRANDPERRIN.

Structure des sels d'or bleus ; Björnstähl Y. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 219-223). — Quatre sortes de ce colloïde ont été examinées par différents procédés tel, que le procédé aux germes (keimmethode), biréfringence magnétique, etc. : 1° la suspension de granules assez volumineux ; 2° sols rouges devenus bleus après addition d'électrolytes ; 3° préparations selon Faraday par réduction au P ; 4° préparations selon Gutbier et Reitstötter par réduction à l'hydrazine. Dans tous ces cas l'auteur a constaté que c'est seulement dans les particules secondaires, groupant les primaires, qu'il y a des formes asymétriques qui ne sont pas toujours ellipsoïdales comme l'avait supposé Gans. M. CATOIRE.

Facteurs oligochimiques qui agissent sur la préparation des sols d'or par la méthode de Zsigmondy ; Wernicke R. (*An. Asoc. Quim. Arg.*, 1939, **27**, 74-79). — Les sels oxydants ou réducteurs tels que SNa_2, $S_2O_3Na_2$, SCNK, MnO_4K, $Fe(CN)_6K_4$, $Fe(CN)_6K_3$, CrO_4K_2 et $Cr_2O_7K_2$ peuvent agir à des concentrations très faibles pour favoriser ou retarder la réduction des sols d'or en milieu alcalin par le formol. Ces actions sont dues à la formation de germes colloïdaux, que ces sols favorisent ou gênent, et ne sont pas d'ordre catalytique, CNK empêche la formation de sols d'or à la concentration 10^{-6} *n*, en dissolvant Au métallique en présence d'O_2. G. LAPLACE.

Etudes de la formation thixotropique des gels de molybdate de thorium ; Prasad M., Mehta S. M. et Rathnamma H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 365-376). — Mesure suivant la méthode de Scarpa, de la viscosité de ces gels thixotropiques, au cours de leur formation. Etude de l'influence des concentrations en nitrate de thorium, molybdate de potassium et ClH, de la température et de l'addition d'électrolytes et de non-électrolytes. Les courbes viscosité-temps présentent des inflexions bien marquées ce qui semble être exceptionnel au cours de la formation des gels.

M. GRANDPERRIN.

Equilibre des gels ; Michaud F. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 167-174). — L'auteur étudie les équilibres définitifs des gels, ceux qui correspondent, à grande échelle du temps, aux gels perméables, homogènes, dont le degré d'imbibition est entièrement défini, à température constante, par la pression de vapeur du liquide imbibant dans l'atmosphère environnante. La discussion de l'équation d'équilibre montre qu'à un coefficient entier *n* près, la pression osmotique du liquide dans le gel obéit à la loi de Van't Hoff. Quand la solution est sursaturée, le corps dissous à l'état pur s'élimine spontanément (phénomène de synérèse). Ainsi, le gel constitue un système tout à fait analogue à la solution d'un solide dans un liquide, les deux substances étant liées l'une à l'autre parce que leur tension interfaciale est négative. Y. MENAGER.

Sur les propriétés physico-chimiques des bentonites des Indes I ; Sen-Gupta N. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 559-565). — Gonflement et thixotropie de 7 bentonites naturelles indiennes étudiées par rapport à leur composition chimique.

M. GRANDPERRIN.

Importance de la dialyse dans l'étude des colloïdes. V. Or colloïdal. VI. Pentoxyde de vanadium colloïdal ; Desai B. N., Barve P. M. et Paranjpe Y. S. (*Proc. Roy. Soc. Edinburg*, 1938, **59**, 22-37). — On a procédé à des mesures de vitesse cataphorétique en présence et en absence d'électrolytes, de stabilité en présence d'électrolytes, et de conductivité et de viscosité des solutions colloïdales d'or d'une part, et de pentoxyde de vanadium d'autre part, qui avaient été dialysées, diluées, conservées et exposées à la lumière solaire pendant des durées variables. Dans le cas de l'or, la vitesse cataphorétique et la stabilité passent par un maximum, en fonction de la durée de la dialyse, cependant que la conductivité décroît constamment ; dans le cas du pentoxyde de vanadium, la conductivité et la stabilité décroissent de façon continue, cependant que la vitesse cataphorétique croît d'abord puis décroît et que la viscosité commence par décroître pour croître ensuite, le maximum de vitesse cataphorétique et le minimum de viscosité se produisant au même degré de dialyse. Lorsqu'on dilue les solutions dialysées, la vitesse cataphorétique, la conductivité et la viscosité décroissent régulièrement, tandis que la stabilité s'accroît. Par addition de quantités croissantes d'électrolytes à ions coagulants univalents, on fait croître la vitesse cataphorétique puis on la fait décroître ; dans le cas d'ions coagulants bivalents, elle décroît constamment avec l'or, et décroît d'abord pour croître ensuite avec le pentoxyde de vanadium. Par vieillissement ou exposition à la lumière, toutes ces fonctions diminuent. Toutes ces variations peuvent être expliquées par la théorie physique de l'origine de la charge sur les particules colloïdales. G. LAPLACE.

La composition de la micelle de platine colloïdal ; Pennycuick S. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2234-2237). — On a isolé la micelle de platine colloïdal par refroidissement de préparations de Bredig et on l'a analysée par méthodes microchimiques. On a trouvé la composition suivante : $[3{,}9\ Pt,\ 1{,}16\ PtO_2,\ 1{,}0\ Pt(OH)_6H_2]_n$. On a des preuves que toute l'eau de la molécule est sous la forme d'acide hexahydroxyplatinique. La quantité totale de cet acide (aussi bien dans la micelle qu'en solution) représente 27,2 0/0 du poids brut des particules. Par ébullition continue, la plus grande partie de celui-

ci reste dans la micelle. Par vieillissement, le précipité devient moins riche en substance stabilisante que la micelle ordinaire. Le revêtement gris clair qui se forme sur les parois des récipients employés pour les préparations de Bredig est constitué pratiquement par du platine pur. Mme RUMPF-NORDMANN.

Boue de forage ; I. Effet du tannin sur la viscosité : NARAYANA P. I. (*J. Indian Inst. Sc*, 1938, **21 A**, 169-178). — L'auteur étudie l'influence des matières contenant du tannin sur la viscosité des boues d'argile employées dans les opérations de forage. Pour tout mélange argile-eau-électrolyte, on observe un certain p_H (point isoélectrique) correspondant à un minimum de défloculation et un p_H correspondant à un maximum de défloculation. L'accroissement ou la chute de viscosité qui suit l'addition de petites quantités de réactif dépend de l'écart entre le p_H actuel de l'argile et son point isoélectrique. L'auteur étudie comparativement, par les courbes de viscosité, la valeur des divers agents de défloculation : poudre de myrobolan, silicate de Na, tannate de Na, extrait de tannin, HONa, CO_3Na_2. Les matières tanniques se révèlent particulièrement intéressantes. Y. MENAGER.

Gels de silice obtenus par divers acides. Effet de la concentration et des mélanges sur le temps de durcissement ; DAVIS H. L. et HAY K. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1020-1023). — Des gels de silice obtenus en mélangeant du silicate de sodium avec des concentrations variées de ClH, SO_4H_2, PO_4H_3, CH_3CO_2H durcissent en un temps minimum quand le système final est à p_H 8 ou encore plus alcalin. Lorsqu'on s'éloigne de cette zone de durcissement rapide, le temps précédant le durcissement augmente, sauf lorsqu'on introduit un tampon. Tous les acides employés produisent une série de gels durcissant rapidement dans des systèmes très acides. On montre qu'un très léger excès de ClH amène le temps précédant le durcissement à passer par un maximum ; même phénomène avec les autres acides. Pour des mélanges $SO_4H_2 + ClH$ ou $+ CH_3CO_2H$ dont la normalité acide totale reste constante, le temps précédant le durcissement n'est pas une fonction linéaire de la composition du mélange. Lorsqu'on augmente la concentration d'acide ajouté au silicate de sodium, on trouve 4 types de système : sols de silice négatifs stables alcalins, gels durcissant rapidement, sols de silice positifs stables acides et finalement une seconde série de gels pour les systèmes dont la concentration en acide est forte. Mme M. E. RUMPF.

Effet de non-électrolytes sur la durée précédant le durcissement des gels de gélatine ; FRIEDMANN L. et SHEARER W. N. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1749-1751). — Etude de l'effet de non-électrolytes (saccharose à 25° C, urée à 25°, lévulose à 25°, lévulose à 17°) sur la vitesse de durcissement de gels de gélatine. De faibles concentrations de non-électrolytes augmentent la durée avant le durcissement ; l'effet devient maximum pour une molarité de 0,02 à 0,03. Des concentrations de non-électrolytes supérieures à 0,1 *m* amènent les gels à durcir plus rapidement qu'en l'absence de non-électrolytes. On compare avec des expériences de diffusion et on conclut que la structure la moins fine correspond aux gels qui sont le plus lentement durcis. Mme M. E. RUMPF.

Importance des mesures de viscosité dans la recherche de la constitution des solutions colloïdales ; PHILIPPOFF W. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 324-328). — On énumère les facteurs qui doivent être pris en considération dans la viscosimétrie. G. MALFITANO.

La viscosité de mélanges d'agar et de saponine ; RUYSSEN R. et ROWAN J. (*Natuurw. Tyds.*, 1939, **21**, 76-78). — Examen de l'influence de ces substances sur le sol d'agar. J. E. VERSCHAFFELT.

Relation entre la viscosité et la grandeur des particules ; HAUSER E. A. et LE BEAU D. S. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 105-107). — En opérant avec des suspensions de bentonites dont les particules avaient des grandeurs échelonnées entre 10 et 200 mμ l'auteur a vérifié la règle de Wo. Ostwald, à savoir que la viscosité diminue lorsque pour une quantité de matière donnée la grosseur des particules augmente et leur nombre diminue. G. MALFITANO.

La viscosité des matières ; DANES V. (*Chemické Listy*, 1939, **33**, 206-212). — Détermination de la viscosité du sol de benzopurpurine à 75 0/0 par rapport à la résistance au frottement et au diamètre et la longueur des capillaires. Elle dépend surtout du degré de désintégration du sol, provoquée par l'écoulement dans le capillaire. L'auteur discute le processus de désintégration et arrive à cette conclusion : on peut obtenir dans les capillaires suffisamment longs et minces un écoulement pseudolaminaire stable ; le degré de cette désintégration et la viscosité marchent de pair avec la résistance au frottement et avec la longueur du capillaire.

Etude diélectrique du système gélatine-eau. Dispersion anormale dans l'eau orientée ; FRICKE H. et JACOBSON L. E. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 781-796). — Mesures de la constante et de l'adsorption diélectriques, entre les fréquences de 0,002 et 65,6 megacycles et les champs de 0,5 à 6 volts par centimètre, pour des systèmes gélatine-eau sous différents p_H, force ionique et structure. Tous ces résultats dépendent d'une polarisation entre les phases analogues à celles des systèmes dispersés de fortes dimensions, et dont l'origine doit être due à l'orientation des molécules d'eau. P. HENRY.

Influence de la force ionique et du p_H sur la mobilité d'électrophorèse : DAVIS B. D. et COHN E. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **61**, 2092-2098). — On a étudié la mobilité d'électrophorèse de la carboxyhémoglobine à 25° C dans des tampons de phosphate et de citrate de p_H compris entre 5,65 et 7,2 et de force ionique comprise entre 0,02 et 0,20. Au delà de ce domaine, l'influence de la force ionique sur la mobilité est de même ordre que celle du p_H. On considère les corrections à faire pour l'influence des forces électrostatiques qui, à la fois, diminuent la mobilité et changent le point isoélectrique. Tandis que les calculs qu'on peut faire à partir de ces résultats ne conduisent pas à admettre l'existence d'une association d'ions, elles donnent des constantes pour l'effet de tampon à p_H constant et autour du point isoélectrique à p_H constant. La carboxyhémoglobine a une charge nette due à la dissociation de 12 groupements imidazole au moins pour les réactions les plus acides étudiées. Non seulement la mobilité, mais la diminution de mobilité due aux forces électrostatiques sont fonction de la charge et augmentent à mesure qu'on s'écarte du point isoélectrique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Cataphorèse en milieux isolants ; GEMANT A. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 743-758). — La partie théorique traite de la validité, dans le cas d'un milieu isolant, de l'équation fondamentale d'Helmholtz, et examine les facteurs influençant la vitesse des particules ; le facteur principal est le potentiel de liaison en rapport avec l'épaisseur de la double couche et dépendant de la distribution thermodynamique et de l'adsorption ionique. La partie expérimentale traite du cas de la cataphorèse du polystyrène dans l'huile minérale mélangée de xylène : les mesures sont effectuées par dépôt de résine sur métal ou examen quantitatif au microscope. Etude

des facteurs, mesure du potentiel électroimétique (ordre de grandeur : 30 millivolts). Les acides tendent à stabiliser les solutions, et les bases à activer la coagulation.
P. HENRY.

Sur la méthode de la charge mobile pour la détermination de la cataphorèse des colloïdes; SEN-GUPTA N. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 483-488). — Un colloïde pouvant être considéré comme une solution d'un mélange d'électrolytes, la relation de Kohlrausch et Weber se prête à la mesure de la cataphorèse par la méthode des charges mobiles. L'auteur définit les conditions expérimentales requises pour une reproductibilité à 2 0/0 près. A cette approximation, les résultats sont identiques à ceux fournis par la méthode macroscopique (hydrosol de V_2O_5).
M. GRANDPERRIN.

Observations sur l'action des rayons X sur la mobilité électrophorétique des particules colloïdales; CROWTHER J. A., LIEBMANN H. et JONES R. (*Phil. Mag.*, 1939, **28**, 64-72). — Le potentiel électrocinétique des sols d'or subit des variations rythmiques avec doses croissantes de radiations X et Y. Cet effet est important car il permet de préparer des sols uniformes avec des particules de différentes grosseurs. Le changement maximum de mobilité et la dose de radiation nécessaire pour produire le changement augmentant notablement avec la diminution de la grosseur. Le changement de mobilité produit par la radiation varie de 10 0/0 pour les plus grosses particules à 50 0/0 pour les plus petites. Les résultats sont en bon accord avec l'hypothèse suivant laquelle la grandeur de la charge gagnée ou perdue par la particule pendant l'irradiation, est indépendante de sa grosseur. La dose nécessaire pour réduire la mobilité des particules à un minimum est proportionnelle à $(a+z)^{-2}$, a étant le rayon et $z = 8\,k\ 10^{-7}$ cm. La dose exigée pour produire un changement donné dans la mobilité du sol d'or varie rapidement avec la température à laquelle l'irradiation est effectuée. La dose D produisant un changement donné dans la mobilité des particules colloïdales peut être représentée par une relation de la forme $D = Ae^{W/K\theta}$, où θ est la température absolue, K est la constante de Boltzmann et W a la valeur 0.09 eV pour le graphite et 0,11 eV pour l'or.
R. ACKERMANN.

Variation de la vitesse de cataphorèse des halogénures d'argent en présence de différents colorants; INDRA M. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 15-18). — Les mesures de vitesse de cataphorèse en présence de différents colorants, à des concentrations croissantes, montrent qu'il y a en général un incrément de la valeur de la vitesse de cataphorèse par augmentation des concentrations du colorant ; on observe également un effet temps. M. GRANPERRIN.

Sur l'énergie d'interaction mutuelle de deux particules colloïdales hydrophobes; DUBE G. P. et LEVINE S. (*C. R.*, 1939, **208**, 1812-1814). — Les auteurs établissent une formule exprimant l'énergie d'interaction de deux particules colloïdales identiques et sphériques. C'est une somme de termes de répulsion et d'attraction, le terme de répulsion prédominant à courtes distances et le terme d'attraction à longues distances. La relation est en bon accord, lorsqu'on l'applique à des particules conductrices, avec l'expression habituelle exprimant l'énergie d'interaction de deux sphères métalliques identiques en contact.
Y. MENAGER.

Calcul de la taille des particules dans les hydrosols stratifiés d'alumine; MILLER M. A. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 631-636). — Application des formules de sédimentation de Stokes et de Stokes-Einstein (corrigée pour le mouvement brownien), à un gel de $(HO)_3Al$, stable, en voie de stratification par dépôt, et des équations de Perrin et Oden à la répartition des grains dans la sédimentation. Résultats numériques détaillés; le rayon des grains varie de 30 à 70 mμ.
P. HENRY.

Cyanures complexes colloïdaux des métaux lourds; OUANG CHOU HUIN (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 62-70). — L'auteur a étudié la composition des ferrocyanures, ruthénocyanures et ferricyanures de Cu, Ag et Fe produits par précipitation, en séparant la partie colloïde de la partie cristalloïde par ultrafiltration. Les résultats montrent que, surtout pour les deux premières séries de sels complexes, on n'a pas affaire aux composés chimiques définis représentés par les formules classiques simples généralement admises, mais que la composition varie en réalité de façon continue avec les proportions de réactifs, voire avec leur dilution. Ces variations sont beaucoup moins accusées dans le cas des ferricyanures, dont les propriétés colloïdales sont également moins marquées et qui rejoignent presque les précipités cristalloïdes ayant les caractères de corps purs.
Y. MENAGER.

Sur les groupements d'atomes des radiocolloïdes; CHAMIÉ Mlle C. (*C. R.*, 1939, **208**, 1300-1301). — Pour étudier les groupements d'atomes du Po en milieu fortement acide, l'auteur a employé un procédé plus sensible que la centrifugation, qui consiste à faire abandonner au radioélément un peu de son activité sur une surface de paraffine. Les mesures du courant d'ionisation produit par la paraffine ainsi activée montrent qu'elle retient ainsi 0,1 0/0 de l'activité de la solution, avec une régularité qui fait espérer la possibilité d'une étude quantitative. Il est probable que la formation de groupements colloïdaux obéit à une loi de probabilité, et qu'un radiocolloïde soluble dans un acide fort présente encore par conséquent une certaine probabilité de former des groupements. Y. MENAGER.

Rupture de tubes de verre par des pâtes thixotropes; COWDREY G. W. et SMITH M. L. (*Nature*, 1939, **143**, 435-436).
L. BRÜNINGHAUS.

Influence de la fréquence sur l'effet électrooptique de colloïdes; NORTON F. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 668). — De l'argile colloïdale a été séparée par centrifugation en particules de diverses dimensions et une suspension à 1 0/0 de particules de 1500 Å a été soumise à l'action d'un champ alternatif variant entre 30 et 1200 cycles. L'effet Kerr observé est généralement très grand, mais il présente un minimum accentué (pratiquement nul) pour une fréquence déterminée. Avec des fréquences inférieures au minimum, la double réfraction est négative, avec des fréquences supérieures elle est positive. La position du minimum et les détails de la courbe varient avec l'âge du sol. M. HAÏSSINSKY.

Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques solutions colloïdales; BOUTARIC A. et BRETON J. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 193-200). — Un certain nombre de solutions colloïdales et de suspensions (résine mastic, sulfure d'As à gros et à petits grains, hydrate ferrique, bentonite, argile colloïdale) ont été étudiées au point de vue de la dépolarisation de la lumière diffusée qu'elles provoquent à 90° du faisceau incident, formé de lumière naturelle de lumière polarisée à vecteur électrique vertical et de lumière polarisée à vecteur électrique horizontal. La mesure des coefficients de dépolarisation était faite au moyen d'un photopolari-

mètre de Cornu. On a trouvé que les coefficients ρ_n et ρ_v croissent avec la concentration. Pour une concentration donnée, leurs valeurs dépendent du mode de préparation des sols, et en particulier des dimensions de granules. Les variations de ρ_h sont beaucoup moins nettes. Toute évolution spontanée de la solution colloïdale se traduit par une variation des coefficients, sensible surtout pour ρ^n et ρ^v. Y. MENAGER.

Effets électro-optiques dans les colloïdes de bentonite; MUELLER H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 792). — On confirme les résultats de Norton (extrait précédent) sur l'existence d'une fréquence critique pour l'effet électro-optique et l'on trouve que celle-ci augmente avec la concentration du sol. La biréfringence est constituée par deux parties, dont l'une est constante et l'autre vibre avec une fréquence double de celle du champ électrique. Elles ont le même signe et disparaissent par la même concentration, mais la partie alternative est négligeable avec des solutions concentrées et la partie constante disparaît avec des solutions diluées. L'ensemble des résultats rend peu probable l'hypothèse que l'effet observé soit l'inverse de l'eflet Kerr.

M. HAÏSSINSKY.

Action de l'ultra-son sur les phénomènes colloïdaux. V. Influence de la thixotropie; SATA N. et NARUSE N. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 102-105). — Lorsqu'une solution colloïdale de O_3Al_2, susceptible de donner le phénomène de thixotropie, a été agitée par l'ultra-son, la liquéfaction est plus persistante que lorsque l'agitation a été faite à la main. Il a été de plus constaté que les particules colloïdales sont brisées et que leur hydratation est modifiée par ce procédé. M. CATOIRE.

La stabilité des émulsions. I. Emulsions stabilisées au moyen de savons; KING A. et MUKHERJEE L. N. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 243-249). — Etude de la stabilité d'une émulsion d'huile d'olive et de kérosène dans l'eau, additionnée de savons. Les savons de K et de Na d'un même acide gras ont des efficacités comparables tandis que le savon de NH_4 leur est nettement inférieur. Les oléates sont plus actifs que les stéarates et beaucoup plus que les palmitates.

L. SAUVE.

Action des sels de cuivre sur les émulsions stabilisées par l'oléate de sodium; MARTIN A. R. et HERMANN R. N. (*Nature*, 1939, **144**, 479). — L'addition de sels de Cu à des émulsions de xylène ou de benzène dans l'eau stabilisées par l'oléate de sodium entraîne la séparation d'une couche d'hydrocarbure de couleur bleue ou verte. L'eau séparée contient du Cu, et le résidu de l'évaporation du benzène est un solide poisseux, vert foncé, qui par analyse donne un rapport du Cu à l'oléate égal à 1 : 3,4. L'oléate de cuivre, préparé directement, ne donne que 1 : 2,05 pour rapport de Cu à l'oléate. Cette anomalie serait due à la présence d'ions Na fortement retenus sur la partie interne de la couche double formant une pellicule contenue de protection autour de la gouttelette de benzène. G. LAPLACE.

Propriété de former des poussières; ANDREASEN A. H. M., HOFMAN-BANG N. et RASMUSSEN N. H. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 70-77). — Pour déterminer les différences entre les particules à l'état de poussières de matières diverses telles que par exemple ; le lycopode, ciment, suie, talc, amidon, quartz, calomel, stéarate de Zn, l'auteur a construit un appareil où la poudre qui tombe à l'intérieur d'un cylindre peut être recueillie à des temps successifs sur des plaques qu'on pèse. D'après ce procédé spécial de tamisage applicable à de petites quantités de matières il peut assigner des nombres caractéristiques aux différentes matières poudreuses.

G. MALFITANO.

Adsorption d'aérosols par les liquides; ENGELHARD H. et SCHILLKE W. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 213-219). — Etude sur l'adsorption des nuages (aérosols) de $ClNH_4$ par HOK2n. Des observations analogues ont été faites avec CO_2. On a observé que c'est la mobilité des unités matérielles qu'il importe de prendre en considération dans ces processus. M. CATOIRE.

Systèmes capillaires. XVII. 1° Efficacité des différents processus de purification (filtration, dialyse, électrolyse et leur emploi cumulatif); MANEGOLD E. et KALAUCH K. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 93-102). — Les auteurs ont établi la formule suivante très générale qui en théorie permettrait de déterminer l'efficacité d'un processus idéal mis en œuvre dans les différents procédés de purification des matières colloïdale

$$t_c = \frac{V_e^{\circ}}{F \{\delta + D(p_e - p_a)\}\, 0,4343 \log\left[\dfrac{i + C_e^0 \{\delta + D(p_e - p_a)\}\, F.\, 96500}{i + C_e \{\delta + D(p_e - p_a)\}\, F.\, 96500}\right]}$$

où t_c désigne le temps ; V_e^o, le volume de l'hydrosol ; F, la superficie de la membrane ; D la perméabilité de la membrane pour l'eau ; δ, la perméabilité pour les électrolytes étrangers ; p_e-p_a, la pression de filtration ; C_e, la concentration en électrolytes au temps t ; C_e^o, la cencentration en électrolytes au temps $t = 0$. En pratique, l'application de cette formule rencontre des difficultés parfois insurmontables. G. MALFITANO.

Systèmes capillaires. Le potentiel de dialyse; MANEGOLD E. et KALAUCH K. (*Koll. Z.*, 1935, **86**, 186-265). — Exposé de la théorie classique de W. Ostwald concernant le potentiel de dialyse et les développements apportés par Wilbrandt, Meyer, Sievers et Teorell. L'auteur prend ensuite en considération la structure du verre caractérisée comme « structure de chaînes tétraédriques enchevêtrées et en forme de réseau, assumée comme modèle de la structure de membranes très denses monopolaires perméables ». M. CATOIRE.

Systèmes capillaires aux interfaces gaz-liquide; KNÖLL H. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 1-11). — La théorie des actions de surfaces a été appliquée par l'auteur à la détermination de la grandeur des pores de matières filtrantes par le procédé de la formation de bulles à l'orifice des pores sous une pression donnée. La formule suivante a été utilisée :

$$D = \frac{4\alpha . 760 . 10^4}{p . 1,033 . 10^6}$$

où D indique le diamètre des pores en μ ; p, la pression ; α, une constante. Les résultats ont été dans certains cas contrôlés par des essais comportant soit le passage soit la rétention de microbes. L'auteur a conclu que l'appréciation de la grandeur des pores par ce procédé donne des résultats trop faibles.

G. MALFITANO.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Une détermination des constantes atomiques; DUNNINGTON F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 683). — Un examen critique des meilleures données expérimentales sur les constantes e, m et h conduit l'auteur à proposer les valeurs suivantes :

$$e = (4,8025 \pm 0,0007).10^{-10} \text{ u. é. s.}$$
$$m = (9,1073 \pm 0,0024).10^{-28} \text{ g.}$$
$$h = (6,6133 \pm 0,0034).10^{-27} \text{ erg. sec.}$$
$$e/m_0 = (1,7590 \pm 0,0004).10^{-7} \text{ u. é. m.}$$
$$h/e = (1,371 \pm 0,0007).10^{-17} \text{ u. é. s.}$$

Ces résultats indiqueraient soit que l'ensemble des mesures expérimentales est correct et la formule de Rydberg est erronée soit que cette dernière est correcte mais que les mesures sont entachées d'erreurs.

M. HAÏSSINSKY.

Sur les écarts entre la structure réelle des noyaux légers et le modèle de Hartree; WATANABE S. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 159). — Tentative d'explication sur un exemple bien défini, pourquoi le modèle de Hartree n'est qu'une bien médiocre approximation dans le cas des noyaux légers. L'auteur conclut que les hypothèses actuelles sur les forces nucléaires sont insuffisantes pour expliquer les défauts de masse observés, comme par exemple, le défaut de masse du noyau ^{5}He, étudié par Joliot et Zlotowski. B. KWAL.

Les forces moléculaires; FEYNMAN R. P. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 340). — L'auteur a élaboré des formules permettant de calculer les forces régnant dans un système moléculaire d'une manière directe plutôt qu'indirecte par l'intermédiaire de l'énergie. Ceci permet à l'auteur de déterminer de façon indépendante la pente des courbes représentant l'énergie en fonction de la position des noyaux. Ce procédé garantit une meilleure précision et réduit le travail nécessaire au calcul de ces courbes. Il montre ainsi que la force appliquée à un noyau impliqué dans un système atomique est précisément la force électrostatique classique que lui ferait subir les autres noyaux et la distribution des charges électroniques. T. KAHAN.

L'énergie de liaison de ^{6}He et les forces nucléaires; MARGENAU H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1173). — L'auteur a effectué le calcul de la perturbation de second ordre de la différence d'énergie ^{6}He-^{6}Li en y comprenant tous les états d'oscillateur doublement excités. Le résultat qui améliora le calcul d'énergie d'environ 100 0/0, ne modifie que légèrement cette différence et laisse pratiquement intact l'accord avec l'expérience, déjà établi en premier ordre par Feenberg et Wigner. Certaines conclusions qu'on peut tirer sur la nature le caractère des forces de spins sont discutées par l'auteur. T. KAHAN.

Réactions nucléaires dans la région à énergie continue; BOHR N., PEIERLS R. et PLACZEK G. (*Nature*, 1939, **144**, 200-201). — Les auteurs discutent la différence typique entre les réactions nucléaires dans les régions de distributions de niveaux discrètes et continues du noyau composé. L'argumentation développée tend à éclaircir une apparente difficulté concernant l'ordre de grandeur de la surface apparente des noyaux lourds vis-à-vis de l'effet photoélectrique avec émission de neutrons. L. BRÜNINGHAUS.

Interrelation entre l'énergie de dissociation et la distance internucléaire pour quelques diatomes simples à l'état fondamental; DOUGLAS CLARK C. H. (*Nature*, 1939, **144**, 285-286). — L'auteur étend son travail sur la relation entre l'énergie de dissociation et la distance internucléaire des liaisons carbone-carbone, aux diatomes H-H, K-H et K-K à l'état fondamental. Il trouve que, avec l'aide d'une relation due à Sutherland, cela conduit à de nouvelles fonctions impliquant une constante de liaison et la distance internucléaire. Il semble que l'extension de la théorie aux états excités est possible. L. BRÜNINGHAUS.

La différence des énergies coulombiennes de noyaux légers isobares; FOX J. G., CREUTZ E. C., WHITE M. G. et DELSASSO L. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1106). S. DE BENEDETTI.

Niveaux d'énergie nucléaire de ^{10}B; KRUGER P. G., STALLMANN F. W. et SCHOUPP W. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1129). — L'examen de 2000 clichés stéréoscopiques obtenus avec une chambre à détentes montre l'existence de 26 raies γ, entre 0,29 et 4,71 MéV, émis par ^{10}B(^{9}Gl + D). On a établi ainsi l'existence de 9 niveaux pour ce noyau et on en donne la classification.

M. HAÏSSINSKY.

A propos de la température de Debye relative aux noyaux atomiques traités comme un fluide nucléaire; UMEDA K. (*Sc. pap. Tokyo*, 1938, **35**, 8). — La densité des niveaux énergétique a été calculée par Bethe pour le modèle du fluide nucléaire en admettant un spectre continu infiniment étendu pour les oscillations de surface et de volume. L'auteur étudie l'influence du nombre fini de particules sur la densité des niveaux en faisant appel à l'idée de la température de Debye. Il applique aussi le procédé de Bown-Courant en ce qui concerne les oscillations de surface ce qui le conduit à l'hypothèse d'une vitesse du son un peu supérieure à celle admise par Bethe. T. KAHAN.

Détermination du moment magnétique nucléaire du césium par la méthode de résonance magnétique moléculaire; KUSCH P. et MILLMAN S. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 596). — Le moment magnétique de ^{133}Cs est trouvé égal à 2,556 magnétons nucléaires. On a utilisé les molécules ClCs et FCs.

M. HAÏSSINSKY.

Les moments magnétiques nucléaires de ^{23}Na et ^{39}K; MILLMAN S. et KUSCH P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 596). — Expériences effectuées sur FNa, CNNa et Na_2, pour Na ; CNK et K_2 pour K. D'après les minima observés, les moments magnétiques de ^{23}Na et ^{39}K sont respectivement 2.224 et 0,391 magnétons nucléaires.

M. HAÏSSINSKY.

Les spins et les moments magnétiques nucléaires calculés à l'aide du modèle nucléaire composés d'hélions; SACHS R. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 825). — L'auteur a calculé quelques propriétés des noyaux légers contenant un certain nombre d'hélions plus ou moins un neutron ou un proton, ainsi que leurs spins et leurs moments magnétiques. Comme l'ordre de grandeur relatif du couplage spin-orbite et de la séparation des niveaux de rotation est inconnu, les résultats pour les moments magnétiques de bien des noyaux sont incertains. Comme ce fait ne se produit pas dans le modèle de Hartree, les moments magnétiques calculés par les deux méthodes sont quelque

peu différents, la différence la plus marquée se faisant sentir pour les spins de ^{13}C, ^{13}N, non encore mesurés. Le modèle à hélions fournit un accord légèrement meilleur pour les moments magnétiques qui ont été mesurés. T. KAHAN.

Spin nucléaire et moment magnétique de $^{27}_{13}Al$; MILLMAN S. et KUSCH P. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 303-304). — Le rapport gyromagnétique du noyau $^{27}_{13}Al$ a été déterminé par la méthode de résonance magnétique en utilisant un faisceau *moléculaire* de vapeurs de $Cl_3Al.ClNa$ et $Cl_3Al.ClK$. La valeur trouvée en unités $e/_2mc$ est 1,451 ± 0,004. Le spin de ce noyau étant, d'après la structure hyperfine, 5/2 le moment magnétique est de 3,628 ± 0,010 magnétons nucléaires; le signe de celui-ci est positif. M. HAÏSSINSKY.

Le modèle de la goutte liquide et les moments nucléaires; WAY K. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 963). — L'auteur étudie les moments quadrupolaires magnétiques et électriques de gouttes chargées douées de pivotement pour les comparer avec les moments nucléaires expérimentaux et montre que l'accord est très médiocre. T. KAHAN.

Régularités de moments magnétiques nucléaires; WITMER E. O. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 203). — L'auteur admet que les moments magnétiques nucléaires peuvent être exprimés par la relation : $14\,\mu = r\,\mu_N$, où r est un nombre rationnel ayant un petit dénominateur ; 2 = 8 1/3 ; 37,5 ; 5,6 ; 50,75 18,75 et 35,75 respectivement pour ^{10}B, ^{11}B, ^{14}N, ^{27}Al, ^{85}Rb, ^{87}Rb et ^{133}Cs. M. HAÏSSINSKY.

Les moments magnétiques nucléaires de ^{14}N, ^{23}Na, ^{39}K et ^{133}Cs*; KUSH P., MILLMAN S. et RABI I. I. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1176). — Les auteurs ont mesuré les rapports gyromagnétiques nucléaires de ces noyaux par la méthode du rayon moléculaire. Ces moments magnétiques sont : 0,402 ; 2,216 ; 0,391 et 2,572 magnétons nucléaires respectivement pour ^{14}N, ^{23}Na, ^{39}K, et ^{133}Cs. Les expériences semblent indiquer l'existence d'un moment quadrupolaire électrique de ces noyaux. T. KAHAN.

Transitions de phase de la matière nucléaire; GUREVICH I. (*Nature*, 1939, **144**, 326-327). — Afin d'expliquer l'espacement anormalement dense des niveaux de résonance nucléaire dans le domaine des terres rares, l'auteur suggère que la matière nucléaire subit une transition de phase a une certaine température, suivant un processus similaire à celui dont l'hélium liquide est le siège ou à celui auquel obéissent les électrons de conductivité dans les métaux. L. BRÜNINGHAUS.

La diffusion élastique d'électrons rapides par des éléments lourds; BARTLETT J. H. et WATSON R. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 612). — L'expression de Mott est utilisée pour calculer, pour divers angles, la diffusion et la polarisation d'électrons rapides en fonction de leur vitesse, le diffuseur étant Hg. Comparaison avec les résultats expérimentaux de Barber et Champion. M. HAÏSSINSKY.

Masse et vie moyenne du méson; YUKAWA H. et SAKATA S. (*Nature*, 1939, **143**, 761-762). — Selon les auteurs, la vie moyenne du méson dû à une désintégration spontanée dépend de façon critique de sa masse, et le désaccord entre la théorie et l'expérience décroît comme la masse diminue, bien que la vie moyenne théorique soit toujours inférieure à la valeur expérimentale, à savoir 2 à 4.10^{-6} s. L. BRÜNINGHAUS.

Connexion entre la durée de vie du méson et la décroissance β des éléments légers; MÖLLER C., ROSENFELD L. et ROZENTAL S. (*Nature*, 1939, **144**, 629). — Selon les auteurs, on peut faire disparaître le désaccord entre le rapport observé et le rapport théorique de la durée de vie du méson libre à celle d'un élément radioactif léger, en combinant dans les calculs un champ de vecteur et un champ pseudoscalaire pour le méson. L. BRÜNINGHAUS

Dynamique classique du méson; IVANENKO D. (*Nature*, 1939, **143**, 77-78). — On suggère qu'une théorie classique du champ mésonique peut être utile pour certains buts tels que la construction de divers potentiels ou la discussion sur la nature du corpuscule lourd. L. BRÜNINGHAUS.

Théorie des mésons et forces nucléaires; STUECKELBERG E. C. G. (*Nature*, 1939, **143**, 560-561). — Définissant l'interaction statique entre particules comme la valeur de l'énergie d'interaction pour une vitesse nulle des particules, l'auteur montre que la forme de l'interaction nucléaire statique est différente de la solution statique de l'équation d'onde du champ de méson. L. BRÜNINGHAUS.

La théorie mésotonique des forces nucléaires; BETHE H. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1261). — L'auteur propose d'introduire une interaction tensorielle pour obtenir la position relative correcte des états simple et triple du deutéron sans faire intervenir une interaction indépendante du spin. Ceci aménerait une grande simplification dans la théorie nucléaire : il y aurait seulement une seule force entre les particules nucléaires au lieu des quatre forces différentes utilisées précédemment (forces de Wigner, de Majorana, de Heisenberg et de Bartlett). T. KAHAN.

Sur la masse du méson; NISHINA Y., TAKEUCHI M. et ICHIMIYA T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 585). — Des clichés obtenus avec une chambre Wilson placée dans un champ magnétique contiennent des trajectoires attribuables aux électrons lourds et conduisent à admettre pour la masse de ceux-ci une valeur de 180 m environ, m étant la masse de l'électron ordinaire. M. HAÏSSINSKY.

Note sur la masse du neutrino. II; SOLOMON J. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 504-506). — L'auteur indique la relation générale entre l'énergie maxima de désintégration et la vie moyenne lorsque la masse du neutrino est supposée être différente de zéro.

Diffusion proton-proton; HEYDENBURG N. P., HAFSTAD L. R. et TUVE M. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 603). — La diffusion protons-protons dans le domaine énergétique de 700 à 900 kV a été étudiée à l'aide d'un nouvel appareil et d'un amplificateur proportionnel. Les nouveaux résultats sont en accord avec ceux que les auteurs ont obtenus précédemment. M. HAÏSSINSKY.

Réactions nucléaires produite par protons de 6,5 MéV; DU BRIDGE L. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 603). — La plupart des éléments de poids atomique supérieur à celui de ^{52}Te ne sont pas activés par bombardement protonique. Toutefois, quelques-uns, notamment ^{76}Os et peut-être même ^{90}Th deviennent actifs. Dans tous les cas, les réactions sont du type p-n. Les rendements pour cibles épaisses décroissent régulièrement avec l'augmentation du poids atomique. Ils varient entre 500 atomes radioactifs par 10^6 protons pour $^7Li(p,n)^7Gl$ et $0,1/10^6$ pour $W(p,n)Re$. M. HAÏSSINSKY.

Répartition angulaire de protons émis dans la réaction deuton-deuton; ELLETT A., VAN ALLEN J. A. et BAYLEY D. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1129). — L'assymétrie de la répartition angulaire des protons peut être représentée par la loi $I(\Theta) = 1 + A\cos 2\Theta$, où la valeur de A dépend de l'énergie de bombardement et varie entre 0,9 et 1,45 lorsque celle-ci varie entre 133 et 330 kV. M. HAÏSSINSKY.

Les moments magnétiques du proton et du deuton ; Kellog J. M. B., Rabi I. I., Ramsey N. F. et Zacharias J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 595). — La méthode de résonance magnétique moléculaire (mesure de la fréquence de la précession de Larmor dans un champ uniforme) a été appliquée au proton et au deuton. Des molécules HD à la température de N_2 liquide ainsi que CCl_2F_2 ont été utilisées. Les valeurs obtenues sont : ^1_1H 2,780 : ^2_1D 0,853 : $^{19}_9F$ 2,616. M. HAÏSSINSKY.

Expériences de résonance magnétique sur les molécules H_2 et D_2 ; Rabi I. I., Zacharias J. R., Ramsey N. F. et Kellogg J. M. B. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 595). — Les valeurs obtenues par la méthode de résonance magnétique avec les molécules H_2 et D_2 sont en concordance avec celles qui ont été données avec HD (voir extrait précédent). Ces expériences permettent de tirer des conclusions sur certains détails de dynamique moléculaire. M. HAÏSSINSKY.

Mesures de moments magnétiques de rotation sur H_2 et D_2 ; Ramsey N. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 595). — Le moment de rotation du premier état rotationnel de H_2 a été mesuré à la température de N_2 liquide, par la méthode de résonance; $g = 0,887$ magnétons nucléaires. Pour D_2, $g = 0,445$, comme on devait s'y attendre. M. HAÏSSINSKY.

Etat actuel des connaissances sur les neutrons ; Pontecorvo B. (*Rev. gén. Elect.*, 1939, **46**, 269-275).

Les groupes de protons émis lors du bombardement des substances hydrogénées par les rayons α du polonium ; Tsien San-Tsiang (*J. Phys.*, 1940, **1**, 1-11). — Les protons émis lors du bombardement des substances hydrogénées par les rayons α du polonium ont été étudiés dans une chambre de Wilson à grand temps d'efficacité. La distribution des nombres de protons de différents parcours, projetés dans la direction vers l'avant ainsi que dans différents angles compris entre 0° et 50° montre qu'il existe six groupes distincts. Il apparaît que les groupes de protons émis lors de collision avec les particules α correspondent aux niveaux d'excitation du noyau composé ^8_3Li. Conformément à la loi de collision élastique, les groupes ainsi trouvés correspondent aux six valeurs de parcours des rayons α : 1,57, 1,87, 2,26, 2,65, 3,03 et 3,53 cm. L'espacement des niveaux d'excitation de ^8_3Li dans cette région est petit et sensiblement constant, ayant une valeur d'environ 90 KeV.

Sur la préparation des sources de neutrons Po-Gl ; Haenny C. et Haïssinsky M. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 218-220). — Les nouvelles sources se préparent en effectuant la précipitation chimique puis la centrifugation de Po dans un tube de Gl métallique. Les mesures d'activité montrent que le rendement en neutrons est double de celui des sources obtenues par le dépôt spontané de Po sur Ag. Y. MENAGER.

Production d'un faisceau de neutrons rapides ; Aebersold P. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 714-727). — L'auteur décrit les écrans de plomb, d'eau et de paraffine qu'il a disposés autour d'un cyclotron pour obtenir un faisceau bien canalisé de neutrons rapides. Les neutrons sont produits par la réaction D + Gl. Avec un courant de 60 μ A de deutons on obtient des faisceaux neutroniques dont l'intensité correspond à celle d'une source de 10_5 curies de Rn + Gl. Le faisceau était étudié à l'aide de petites chambres d'ionisation de différentes substances ; l'ionisation due aux rayons γ était de quelques pour cent seulement de celle due aux neutrons rapides. Le noircissement de plaques photographiques disposées sur le chemin des neutrons montrait que le faisceau présentait une bonne collimation et que l'intensité était relativement très faible à l'extérieur du faisceau. S. DE BENEDETTI.

Emission instantanée de neutrons rapides dans l'interaction de neutrons lents avec l'uranium ; Szilard L. et Zinn W. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 799). — 2300 g. d'oxyde d'uranium sont soumis à l'action des photoneutrons de Ra + Gl ralentis dans la paraffine. L'émission éventuelle de neutrons rapides est étudiée à l'aide d'une chambre d'ionisation remplie d'He et reliée à un amplificateur proportionnel et un oscillographe. Lorsque la cible d'U est protégée par un écran de Cd, on note 5 impulsions par min. : sans écran, le nombre de celles-ci est de 50. La différence est attribuée à l'émission de neutrons rapides par l'action des neutrons thermiques lors de la scission. En remplaçant la chambre à He par une chambre recouverte à l'intérieur de O_2U, on observe 45 impulsions par min., ce qui correspondrait à 800000 ruptures-min. et à 2 neutrons environ par rupture. Des expériences plus précises effectuées avec une chambre à H_2 indiqueraient cependant que l'ordre de grandeur n'est qu'un neutron par rupture. Les impulsions produites dans la chambre à He disparaissent pratiquement si l'on élimine la source de Ra. M. HAÏSSINSKY.

Energie des neutrons libérés dans la division du noyau d'uranium provoquée par des neutrons thermiques ; von Halban H., Joliot F. et Kowarski L. (*Nature*, 1939, **143**, 939). — Les auteurs montrent que les neutrons secondaires libérés dans l'uranium lorsqu'il est irradié avec des neutrons thermiques, peuvent communiquer à des noyaux d'oxygène, dans une chambre à ionisation remplie de ce gaz, une énergie de recul d'environ 2,5 MeV ; la radiation secondaire doit donc contenir des neutrons possédant une énergie d'au moins 11 MeV. L. BRÜNINGHAUS.

L'absorption des neutrons d'énergie moyenne ; Griffiths J. H. E. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **170**, 513-519). — On ne peut pas mesurer l'absorption des neutrons d'énergie moyenne par la méthode employée pour les neutrons lents, la diffusion et les collisions inélastiques ayant une section efficace du même ordre de grandeur que l'absorption elle-même. Pour les éléments dans lesquels l'absorption donne lieu à un isotope radioactif, on peut connaître la section efficace d'absorption d'après le nombre de noyaux radioactifs formés. L'auteur a étudié par cette méthode l'absorption des neutrons produits en bombardant Gl par le rayonnement γ du Radium. Il a mesuré avec un compteur le nombre de coups dus à la radioactivité artificielle produite par ces neutrons et il a calculé la section efficace après avoir fait les corrections nécessaires pour l'angle solide, pour l'absorption des rayons β et pour la durée finie de l'activation. Les valeurs trouvées sont considérablement différentes d'un élément à l'autre ; elles montrent en général une augmentation avec le numéro atomique. Les écarts observés peuvent être expliqués par les différences entre les défauts de masse et entre les densités des niveaux de résonance ; les noyaux qui montrent une section efficace anormalement petite pourraient donner lieu à des radioactivités artificielles à période trop longue ou trop brève pour être mises en évidence. S. DE BENEDETTI.

Sur la collimation des neutrons rapides ; Bacher R. F. et Swanson D. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 483-484). — Pour obtenir des faisceaux parallèles de neutrons rapides les auteurs emploient une paroi d'eau

de 75 cm. dans laquelle on pratique un trou du diamètre voulu. Les neutrons étaient obtenus en bombardant Li ou Gl avec des deutons de 1,2 MeV. La collimation du faisceau étudiée avec un appareil de Wilson rempli de CH_4 est satisfaisante. S. DE BENEDETTI.

La diffusion des neutrons par les protons ; COHEN V. W. et GOLDSMITH H. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 597). — On a étudié la diffusion produite par une feuille de paraffine sur un faisceau de neutrons de resonance du rhodium. D'après les transmissions observées on a calculé le libre parcours moyen des neutrons dans la paraffine ; la valeur trouvée a été de 0,56 cm. et correspond à une section efficace neutrons-protons de 20 ± 2.10^{-24} cm². S. DE BENEDETTI.

Interaction de neutrons rapides avec protons ; SALANT E. O., ROBERTS R. B. et WANG P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 984). — La section efficace de diffusion des neutrons de 15 MéV environ (réaction Li + D) par C et par H a été déterminée en mesurant la réduction d'intensité du faisceau neutronique par son passage à travers du graphite et de la paraffine. Les valeurs trouvées sont $1.13.10^{-24}$ cm² pour C et $0,61.10^{-24}$ cm² pour H. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de neutrons D-D ; SEELY S., ZINN W. H. et COHEN V. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 679). — Les mesures ont été effectuées avec une chambre d'ionisation à He et un amplificateur proportionnel. La section efficace totale de diffusion des neutrons de 2,8 MéV (D-D) varie irrégulièrement avec le poids atomique du diffuseur. La section efficace de O_2 varie avec l'énergie de neutrons incidents (de 2,8 à 2,4 MéV). M. HAÏSSINSKY.

Sur la diffusion de neutrons par les cristaux et les alliages ; HALPERN O., HAMERMESH M. et JOHNSON M. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1125). — Discussion théorique des facteurs qui doivent conduire à des écarts de l'additivité de la section efficace de diffusion nucléaire. M. HAÏSSINSKY.

Sur la relation entre les diffusions neutron-alpha et alpha-proton ; PRIMAKOFF H. et GOLDSMITH H. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1117). — En admettant que les forces nucléaires agissant entre particules lourdes sont indépendantes de la charge on peut établir une relation simple entre les sections efficaces de diffusion élastique protonique et neutronique pour un élément donné. On calcule alors que la résonance He-neutron trouvée pour l'énergie neutronique de 1 MéV environ doit se produire dans le cas He-proton pour $E_p \backsimeq 2$ MéV et dans le cas proton-He pour $E_\alpha \backsimeq 8$ MéV. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de neutrons par des noyaux d'hélium ; SCHOUPP W. E., KRUGER P. G., STALMANN F. W. et GAMERTSFELDER G. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1118). — La diffusion de neutrons de 2,6 MéV par He a été étudiée à l'aide d'une chambre à détente remplie de ce gaz. La répartition angulaire des noyaux He de recul indique que la diffusion n'a pas une symétrie sphérique. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de neutrons rapides de diverses énergies ; AOKI H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 795). — Les sections efficaces d'absorption de 32 éléments pour les neutrons rapides de Si + D ont été déterminées en fonction de l'énergie en effectuant les mesures sous divers angles entre le faisceau deutonique et les neutrons. Ces derniers ont été détectés à l'aide d'une chambre d'ionisation remplie de CH_4 sous 20 atmosphères. Dans beaucoup de cas la forme de la fonction étudiée est plutôt compliquée. Le silicium a une résonance aiguë à 2,45 MéV. La section efficace de H est en désaccord avec la valeur théorique de Bethe. M. HAÏSSINSKY.

Sur la répartition angulaire des neutrons rapides diffusés par atomes ; KIKUCHI S., AOKI H. et WAKATUKI T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1264). — Par des mesures directes de la diffusion de neutrons de 2,9 MéV par Pb en fonction de l'angle de diffusion (de 23 à 55°) on confirme le résultat d'Aoki sur l'asymétrie de la diffusion : section efficace de $24,2.10^{-25}$ à $23 \pm 5°$ et de $1,6.10^{-25}$ cm² à $55 \pm 5°$. Avec C comme diffuseur, l'asymétrie est beaucoup moins marquée. M. HAÏSSINSKY.

Diffusion élastique de neutrons rapides ; BACHER R. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 679). — La diffusion élastique de neutrons provenant de la réaction Gl-D par Pb a été mesurée à l'aide d'un indicateur en Al (production de ^{27}Mg de 10 min.). Lorsque Pb est placé entre l'indicateur et la source, l'activité est réduite de 65 0/0. M. HAÏSSINSKY.

Diffusion de neutrons D-D ; ALLEN W. D. et HURST C. (*Nature*, 1939, **144**, 509-510). — Les auteurs déterminent les surfaces apparentes de diffusion de divers atomes pour les neutrons D-D, en utilisant le phosphore comme détecteur des neutrons rapides. Les surfaces apparentes ainsi observées sont plus petites que celles obtenues antérieurement par d'autres expérimentateurs. L. BRÜNINGHAUS.

Diffusion de photoneutrons du deutérium par les noyaux d'éléments légers ; GOLOBORODKO T. et LEIPUNSKI A. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 891-892). — Les photoneutrons d'une source D + γ RdTh ont été diffusés par les éléments de H à Ca et l'intensité de la diffusion mesurée à l'aide d'un compteur Geiger et Müller et un indicateur de Dy. Les sections efficaces ainsi obtenues sont comparées avec celles de la diffusion des photoneutrons de Gl + Ra. On constate des anomalies avec Mg et Si et des légers écarts pour Li et S. M. HAÏSSINSKY.

Diffusion de neutrons lents par l'uranium ; GOLDSMITH H. H., COHEN V. W. et DUNNING J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1124). — Les auteurs ont obtenu pour la section efficace totale (diffusion + capture), mesurée sur U_3O_8 à l'aide d'une chambre d'ionisation à F_3B, la valeur 20.10^{-24} cm². La section efficace de diffusion est évaluée à 15.10^{-24} cm². M. HAÏSSINSKY.

Capture de neutrons par les atomes d'un cristal ; LAMB W. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 190). — L'auteur étend dans ce travail les calculs de Bethe et Placzek (relatifs aux propriétés des niveaux de résonance nucléaires et basés sur l'hypothèse de gaz parfait), de façon à tenir compte de la liaison du réseau cristallin des substances absorbantes solides. Il montre que dans l'hypothèse où le cristal est assimilé à un contimum de Debye, la courbe d'absorption a la même forme que pour le gaz. L'auteur a tracé entre autres, l'allure de plusieurs raies d'absorption. T. KAHAN.

Energie des neutrons de grande vitesse, mesurée par la méthode photographique ; POWELL C. F. et FERTEL G. E. F. (*Nature*, 1939, **144**, 115-116). — Les auteurs décrivent une méthode qu'ils ont créée, et destinée à la détermination de l'énergie des protons et neutrons en mesurant les trajectoires décrites par ces particules sur des plaques photographiques spéciales. Dans beaucoup de cas la méthode présente de grands avantages sur celle de la chambre à détente. L. BRÜNINGHAUS.

La transmission des neutrons de vitesse moyenne ; ROBERTS R. B. et WANG P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 596). — Les auteurs ont étudié la transmission des neutrons d'énergie comprise entre 275 et 550 KeV. La transmission du carbone et de la paraffine décroît d'une façon régulière avec l'énergie. S. DE BENEDETTI.

Transmission de neutrons lents par les cristaux; WHITAKER M. D. et BEYER H. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1101). — La détermination de sections efficaces σ de neutrons lents effectuées par les auteurs montrent que la transparence aux neutrons est plus grande à l'état de cristaux uniques qu'à l'état polycristallin. Ainsi σ (par atome ou molécule) est pour Fe, Ni, SiO_2 polycristallins respectivement 12,0; 19,8 et 8,0 (en 10^{-24} cm²) et 7,0; 14,1 et 4,5 pour les cristaux uniques les mêmes substances. Il se confirme que la section efficace de composés ne suit pas la loi d'additivité. M. HAÏSSINSKY.

Sur la théorie de la diffraction vers l'avant des neutrons par les milieux paramagnétiques; VAN VLECK J. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 924-930). — Le phénomène a deux aspects : étude du moment magnétique du neutron et étude des forces d'échange. On traite ici le deuxième aspect. On montre que l'échange tend à provoquer une diffraction inélastique et réduit le facteur de forme pour la diffraction vers l'avant. On cherche à calculer ce dernier effet. Pour étudier la distribution d'énergie dans les processus inélastiques, on adopte un modèle simplifié et on calcule la valeur moyenne des carrés et des quatrièmes puissances des fréquences absorbées. La meilleure approximation semble être une loi de Gauss. On fait ensuite une application numérique au cas de SMn, à la température de l'air liquide et à la température ordinaire. On trouve des réductions de 75 et 50 0/0 respectivement. Dans cette théorie, la perturbation du mouvement du neutron est due au couplage entre le moment magnétique du neutron, auquel on donne une forme dipolaire, et le spin des atomes. J. WINTER.

Sur la diffraction magnétique des neutrons; HALPERN O. et JOHNSON M. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 898-923). — On attribue au neutron un moment magnétique dipolaire et on fait une étude complète de l'interaction des neutrons avec des ions paramagnétiques. On envisage la diffusion élastique, la diffusion inélastique et la polarisation des neutrons diffusés. J. WINTER.

Le moment magnétique du neutron; BLOCH F. (*Ann. Inst. H. Poincaré*, 1938, **8**, 63). — L'auteur, après avoir effleuré dans quelques pages d'introduction les principaux problèmes soulevés par l'existence du moment magnétique du neutron esquisse rapidement la théorie des forces nucléaires et des moments magnétiques du proton et du neutron. Il passe ensuite à la théorie de la diffusion magnétique des neutrons et montre comment l'interaction de ce moment magnétique avec un champ magnétique extérieur introduit une anisotropie dans la diffusion des neutrons. Dans un dernier paragraphe, rédigé en collaboration avec H. v. Halban, l'auteur passe en revue les travaux expérimentaux consacrés à la diffusion magnétique des neutrons. Ces travaux montrent que le moment magnétique du neutron a un signe négatif comme celui de l'électron. T. KAHAN.

La canalisation de neutrons rapides; AEBERSOLD P. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 596). — Les neutrons produits dans un cyclotron par bombardement de Gl avec deutons à 8 MéV ont été canalisés à travers un récipient d'eau de 55 cm. Le rayonnement γ a été réduit par protection avec Pb. L'ionisation due au faisceau canalisé est ainsi 100 fois plus intense qu'à côté de celui-ci. Avec un courant deutonique de 60 μ H et une chambre en bakélite l'intensité du faisceau à 70 cm. de la source était de 3 u. é. s. par cm³ air et par min.; avec une chambre en charbon elle était 5 fois plus faible. M. HAÏSSINSKY.

Intensité des neutrons d'énergie thermique dans l'atmosphère au niveau de la mer; MONTGOMERY C. G. et MONTGOMERY D. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 10-12). — Les auteurs ont mesuré le nombre de particules α produites dans une chambre d'ionisation remplie de tétrafluorure de bore en présence d'un écran épais de borax et sans celui-ci. La différence entre les valeurs obtenues correspond aux désintégrations produites par les neutrons lents existants dans l'atmosphère. Pour déterminer le nombre de ceux-ci les auteurs emploient pour la section efficace de la réaction $^{10}B(n, p)^{10}Gl$, la valeur 3.10^{-21} cm² donnée par Livingston et Bethe, et ils en déduisent que le flux de neutrons d'énergie thermique est de $0{,}091 \pm 0{,}007$ par cm² et par minute. Il devrait donc y avoir un neutron thermique sur 16 rayons cosmiques ionisants. Dans l'hypothèse que ces neutrons sont absorbés dans l'atmosphère par effet de la réaction $^{14}N(n, p)^{14}C$, la condition d'équilibre exige que, dans chaque centimètre cube d'air, soient produits $4{,}4.10^{-5}$ neutrons thermiques par minute. De ces considérations on déduit la valeur de $5{,}5.10^{-25}$ pour la section efficace relative à la production d'un neutron lent par l'interaction d'un rayon cosmique avec un atome d'air, section efficace qui paraît très élevée. S. DE BENEDETTI.

Etude expérimentale sur l'additivité de sections efficaces pour neutrons lents; WHITAKER M. D. et BEYER H. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1124). — Les nouvelles mesures des auteurs, étendues à plusieurs éléments (Cu, Zn, Ni, S, O), confirment la non additivité des sections efficaces de diffusion + capture de neutrons lents. Les écarts de l'additivité peuvent être positifs et négatifs. L'écart le plus considérable a été observé avec le permalloy à 78 0/0 Ni ($12{,}8.10^{-24}$ cm² mesuré au lieu de $18{,}2.10^{-24}$). M. HAÏSSINSKY.

Neutrons de faible énergie émis dans la réaction deuton-deuton; HUDSPETH E. et DUNLAP H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 587). — Les auteurs confirment, par des expériences sur des protons de recul dans une chambre de Wilson, l'existence d'un groupe neutronique de 1,1 MéV produit dans la réaction D-D. L'intensité du groupe est 1/16 environ de celle du groupe principal (2,5 MéV). Le groupe est bien délimité et peut difficilement être attribué à des chocs inélastiques contre des noyaux lourds. L'absence de rayons γ reste donc inexpliquée. M. HAÏSSINSKY.

Sections efficaces de choc pour les neutrons de D-D; ZINN W. H., SEELY S. et COHEN V. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 260). — Les sections efficaces totales (capture + diffusion) d'une vingtaine d'éléments (compris entre H et Pb) ont été déterminées par mesure de la transmission des neutrons d'une source D-D, dans des conditions géométriques bien définies. On a utilisé comme appareil de mesure une chambre d'ionisation remplie d'He dont le recul a été enregistré par un amplificateur proportionnel. La section efficace des neutrons de 2,88 MéV varie irrégulièrement avec le numéro atomique du diffuseur. Elle croît pour certains éléments avec la diminution de l'énergie des neutrons incidents (de 2,88 à 2,46 MéV); elle décroît pour certains autres. La section de choc proton-neutron, déterminée avec paraffine et OH_2 comme diffuseurs, est $2{,}36.10^{-24}$ cm² (pour E = 2,88 MéV), valeur inférieure à la valeur théorique. M. HAÏSSINSKY.

Ralentissement de neutrons par noyaux lourds; PLACZEK G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1130). — L'auteur a obtenu une solution rigoureuse de l'équation intégrale pour le ralentissement de neutrons par chocs avec des noyaux plus lourds. Dans le cas particulier où l'énergie E des neutrons est petite par rapport à l'énergie initiale, cette solution prend la forme :

$$\rho(E)dE = \frac{q\,l(m/2)^{1/2}(1-p)}{1-p\,(1-\log p)} E^{1/2}\,dE$$

où ρ est la densité neutronique, q le nombre de neutrons produits par sec., l, le libre parcours moyen, $p = (M - m/M + m)^2$. M. HAÏSSINSKY.

La section efficace de diffusion neutron-proton; SIMONS L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 792). — Les expériences ont été effectuées avec OH_2 comme diffuseur, une source neutronique Ra + Gl + paraffine et des indicateurs en Ag et I_2. En mesurant les activités induites avec et sans filtres de Cd, avec et sans couches d'eau et avec les indicateurs placés à différentes distances de la source, on trouve pour le libre parcours moyen des neutrons de résonance dans l'eau la valeur 0,91 cm., ce qui correspond à une section efficace de diffusion protonique de $14{,}8.10^{-24}$ cm^2.

M. HAÏSSINSKY.

Moment électrique quadrupolaire du deutéron; KELLOG J. M. B., RABI I. I., RAMSAY Jr. N. F. et ZACHARIAS J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 318). — La méthode de résonance magnétique, appliquée au faisceau moléculaire HD à la température de l'azote liquide, permet de mesurer les moments magnétiques du proton et du deutéron. Connaissant la position des minima de résonance dans le cas de H_2, la théorie conduit à leur assigner la position de ceux relatifs à D_2; le déplacement de ces derniers devrait être beaucoup plus aisé que ce qu'on constate expérimentalement. Pour rendre compte de ce phénomène, on doit admettre l'existence d'un moment électrique quadrupolaire, dont l'intensité peut être évaluée à 2.10^{-27} cm^2.

B. KWAL.

Division des noyaux lourds; FEATHER N. (*Nature*, 1939, **143**, 1027). — Courte remarque.

L. BRÜNINGHAUS.

Mécanisme de la rupture nucléaire; BOHR N. et WHEELER J. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1124). — En considérant la rupture nucléaire de U et Th sous l'action de neutrons comme un effet classique de déformation du noyau « composé » excité et en appliquant la théorie des réactions monomoléculaires on trouve que la constante de désintégration d'un système excité avec l'énergie E est donnée par $N^*(E-E_c)h\rho(E)$, où ρ est la densité de niveaux de l'état initial du noyau excité, E l'énergie potentielle de déformation à l'état critique et $N^*(E^*)$ est le nombre de niveaux de cet état avec une énergie inférieure à E^*. On peut alors calculer la probabilité de la rupture en fonction de l'énergie et la répartition statistique, en masse et dimensions, des fragments produits ainsi que leurs énergies initiales.

M. HAÏSSINSKY.

Transmutation de l'uranium et du thorium par les neutrons; GUÉBEN G. (*Revue Quest. Sc.*, 1939, **116**, 187-201). — Exposé et discussions des résultats de 58 travaux publiés sur la question en 1938 et 1939. L'ensemble de ces recherches met en évidence un nouveau type de désintégration dont l'étude promet d'être féconde et résoud, d'autre part, la question des transuraniens dont l'existence précédemment postulée rendait difficile la plupart des interprétations. Seule l'existence de l'élément 93 paraît devoir encore être admise.

M. LECAT.

Stabilité de l'uranium et du thorium vis-à-vis de ruptures nucléaires naturelles; LIBBY W. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1269). — L'auteur a essayé d'extraire chimiquement Rd-I et d'autres radioéléments résultant des ruptures nucléaires de Th et d'U, qui pourraient éventuellement se former spontanément dans les composés de ces 2 éléments non irradiés. Le résultat négatif obtenu donne comme limite supérieure de la période du processus naturel la valeur de 10^{14} ans. Une limite du même ordre de grandeur a été trouvée à l'aide d'un compteur à F_3B pour l'émission neutronique. L'accord constaté dans la détermination de l'âge géologique par la teneur en U et Th et par d'autres méthodes (par ex. $^{87}Sr/^{87}Rb$) donne pour la limite inférieure de la période des ruptures nucléaires la valeur 5.10^9 ans. M. HAÏSSINSKY.

Courbes de décroissance des produits de division de l'uranium et du thorium; BJERGE T., BROSTRÖM K. J. et KOCH J. (*Nature*, 1939, **143**, 794). — Les auteurs tracent les courbes de décroissance des produits de division de l'uranium bombardé par des neutrons rapides et par des lents, et ils font le même travail sur la division du thorium. Les courbes de décroissance avec les neutrons ont la même forme, qu'ils soient rapides ou lents, ce qui montre que les phénomènes de division donnent naissance à de grands nombres de noyaux différents, dont les caractères individuels sont marqués sur les courbes de décroissance.

L. BRÜNINGHAUS.

Transmutations des noyaux d'uranium et de thorium par les neutrons; BRETSCHER E. et COOK L. G. (*Nature*, 1939, **143**, 559-560). — L'analyse des fragments de recul résultant de l'explosion des noyaux d'uranium conduit à cette conclusion que l'existence des éléments transuraniens vrais ne peut généralement être maintenue. L. BRÜNINGHAUS.

Etude sur la rupture nucléaire de l'uranium et du thorium produite par neutrons rapides d'énergie approximativement homogène; LADENBURG R., KANNER M. H., BARSCHALL H. et VAN VOORHIS C. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 168). — Les sections efficaces de la rupture nucléaire d'U et de Th par les neutrons D-D de 2,4 MéV ont été déterminées à l'aide d'un amplificateur proportionnel. Les valeurs trouvées sont respectivement 5.10^{-25} et 1.10^{-15} cm^2 (± 25 0/0). Le rapport de ces sections efficaces ne varie pas avec la variation de l'énergie neutronique moyenne (de 2,1 à 3,1 MéV). M. HAÏSSINSKY.

Nouveaux produits de la division du noyau de thorium; MEITNER L. (*Nature*, 1939, **143**, 637). — L'auteur collecte les noyaux de recul résultant de la division du noyau de thorium et trouve que certains des produits de la division sont chimiquement analogues à ces produits de division de l'uranium qui ont été tout d'abord assignés à des éléments situés au delà de l'uranium. La décroissance des nouveaux produits de division a été analysée, ce qui a donné deux exponentielles avec périodes de 40 minures et 14,5 heures.

L. BRÜNINGHAUS.

Nouvelles contributions à la question de la radioactivité artificielle du thorium; RONA E., SCHEICHENBERGER H. et STANGL R. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 209-211). — On confirme que l'irradiation neutronique de Th donne un isotope d'Ac de 12 m., qui se forme à partir du corps ayant la période d'une minute. Ces deux corps radioactifs ainsi que celui de 3,5 h. se produisent essentiellement par l'action des neutrons rapides. Les absorbants en Cd, Ag, An, Th n'ont aucune influence sur l'activité. L'activité de 25 m. est redevable pour 75 ou 80 0/0 aux neutrons thermiques; elle n'est pas influencée par les absorbants en Ag, Au et Th. M. HAÏSSINSKY.

Produits de rupture du thorium; LANGSDORF A. Jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 205). — On observe par irradiation de Th avec des neutrons de 9 MéV, la formation de plusieurs gaz nobles à vie relativement longue, dont la plus grande est de 5,5 j. Un Rd-Rb de 3 h. donnant lieu à un Rd Rb de 18 min. (probablement de masse 88), a été identifié. M. HAÏSINSSKY.

Transmutation du thorium par les neutrons; Aten A. H. W., Bakker C. J. et Heyn F. A. (*Nature*, 1939, **143**, 679-680). — On établit que des gaz nobles radioactifs sont produits par bombardement du thorium avec des neutrons. Il se forme au moins un krypton radioactif et deux xénons radioactifs, qui sont identiques avec ceux obtenus avec l'uranium irradié par des neutrons. L. BRÜNINGHAUS.

Un nouvel aspect des transformations atomiques; la rupture nucléaire de l'uranium; Thibaud J. (*Scientia*, 1939, **66**, 11-19). — Par occlusion de neutrons dans les noyaux d'uranium Fermi et son école en 1934 avaient admis la production de « 4 éléments transuraniens ». Meitner, Hahn et Strassmann avaient dénombré ensuite 9 atomes nouveaux dont 6 au moins transuraniens et tous radioactifs. Peu de temps après Hahn et Strassmann reconnurent aux nouveaux éléments les propriétés chimiques, du platine et du baryum, d'une part et, d'autre part, Mme I. Joliot-Curie avec Savitch, celles du lanthane. Au début de 1939, Meitner et Frisch, Hahn et Strassmann proposèrent une nouvelle hypothèse en admettant que le noyau de l'uranium se dédouble en deux fragments avec une émission très grande d'énergie. Thibaud et Moussa après avoir introduit l'uranium irradié par des neutrons dans des solutions salines ont précipité les éléments voisins de ceux dont on soupçonnait la présence, de manière à les entraîner dans les précipités dont on mesurait ensuite la radioactivité ; par ce procédé classique ils ont déterminé l'existence de lanthane, baryum, iode, brome, césium, rubidium et même de krypton. Joliot avait mesuré au moyen de compteurs d'électrons la radioactivité enduite sur du carton exposé aux émanations de l'uramium ; Frisch en Suède et Thibaud à Lyon en ayant mesuré l'activité ionisante qui émane de l'uranium irradié par les neutrons ont constaté une grandeur dix fois supérieure à celle des autres éléments radioactifs. L'auteur évalue à 200 millions d'électrons volts l'énergie libérée durant cette décomposition de l'uranium et traite de la possibilité de son utilisation technique.

G. MALFITANO.

La diffusion par les noyaux d'uranium de neutrons rapides, et l'émission neutronique possible résultant de la division de ces noyaux; Goldstein L., Rogozinski A. et Walen R. J. (*Nature*, 1939, **144**, 201-202). — Les auteurs étudient la diffusion de neutrons rapides par les noyaux d'uranium et la possibilité de montrer l'émission de neutrons quand ce noyau explose. La somme des surfaces apparentes relatives aux diffusions élastique et inélastique et à la division du noyau implique que pour celle-ci une réaction de chaîne peut être observée dans une moindre mesure qu'il n'avait jusqu'à présent été supposé nécessaire. L. BRÜNINGHAUS.

Nouveaux produits de la rupture de l'uranium; Abelson P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 670). — De nouveaux isotopes radioactifs de Sb, Te et I ont été trouvés parmi les produits de rupture neutronique d'U. Le schéma suivant est admis :

Sb		Te		I
15 min.	→	72 h.	→	2,5 h.
				8 j.
		40 min.	→	54 min.
		1 h.	→	22 h.
4,6 h.	→	70 min.		
5 min.				
40 min.	?			

Rd-I de 8 jours correspond à ^{131}I bien connu. Il est possible que les Rd-I de 54 m. et de 22 h. soient des isomères, le premier étant dans un état d'excitation supérieur. M. HAÏSSINSKY.

Recherches sur les produits de la désintégration de l'uranium par neutrons; Abelson P. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1-9). — L'auteur donne les détails des identifications chimiques et radiographiques de produits de désintégration d'U par bombardement neutronique (*Ibid.*, 1939, **55**, 418 ; cf. 1939, 246 **C. P.**, 670 et 876). On a mis en évidence la formation de 5 isotopes radioactifs de Sb, de 7 de Te et de 4 d'I. Les courbes de croissance et les séparations périodiques effectuées par l'auteur lui ont permis de formuler quelques suggestions sur les relations génétiques entre les divers corps formés. M. HAÏSSINSKY.

Division de l'uranium sous bombardement par deutérons; Gant D. H. T. (*Nature*, 1939, **144**, 707). — L'auteur bombarde l'uranium avec des deutérons de grande énergie, et, en étudiant la courbe de décroissance des fragments de recul, il obtient des résultats qui suggèrent que les noyaux radioactifs sont projetés par l'uranium avec un parcours de l'ordre de 2 cm., à la suite de la division de son noyau. Le seuil du phénomène de division paraît être d'environ 8 MéV et l'aire apparente efficace croît rapidement dans le domaine 8-9 MéV. L. BRÜNINGHAUS.

La section efficace de l'uranium métallique pour neutrons lents; Whitaker M. D., Barton C. A., Bright W. C. et Murphy E. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 793). — Certaines expériences ayant montré que les sections efficaces pour neutrons lents ne sont pas toujours additives, les auteurs ont entrepris la détermination de la section efficace de diffusion de ces neutrons par U métallique exempt d'impuretés susceptibles d'influencer les résultats. La section efficace totale (capture + diffusion) trouvée est $23{,}1.10^{-24}$ cm_2 ; celle de diffusion est $12 \pm 3{,}10^{-24}$ cm_2. M. HAÏSSINSKY.

Production de neutrons dans l'uranium bombardé par neutrons; Anderson H. L., Fermi E. et Haustein H. B. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 797). — Les auteurs ont placé une source neutronique Rn + Gl au centre d'une sphère qui se trouvait au milieu d'un grand récipient d'eau et mesuré l'activité produite dans Rh avec et sans oxyde d'U dans la sphère. Si $a(r)$ est l'activité induite à la distance (r), l'intégrale $\int a(r)\, r^2 dr$ est proportionnelle au nombre total des neutrons lents présents dans l'eau. Cette intégrale croît de 6 0/0 en présence d'U, ce qui correspondrait à l'émission de 2 neutrons par neutron capturé. Mais une source Rn + Gl peut produire la réaction $(n, 2n)$; par conséquent, cette expérience ne prouve pas que l'excès des neutrons est dû aux processus de capture. Avec une source Ra(γ) + Gl, le processus $(n, 2n)$ est beaucoup moins probable, mais par suite des grandes dimensions de la source, les conditions géométriques deviennent mauvaises et la comparaison des intégrales peu précise. Toutefois, si l'on place l'indicateur à une grande distance de la source, l'activité avec U croît de 30 0/0. Il en résulte que les neutrons d'énergie supérieure à celles des photoneutrons de la source ont été produits. Par contre, près de la source, l'activité de l'indicateur, par suite de l'absorption des neutrons par U, décroît de 40 0/0 environ. On peut en déduire que la section efficace d'absorption totale des neutrons dans U est de l'ordre de 5.10^{-24} cm^2. M. HAÏSSINSKY.

Capture simple de neutrons par l'uranium; Anderson H. L. et Fermi E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1106). — La section efficace de la capture de résonance de neutrons *thermiques* par U (période 23 min.) a été déterminée par le procédé suivant : 1° séparation d'UX par dissolution du nitrate d'uranyle dans l'éther; 2° irradiation dans la paraffine avec In ou Mn comme indicateurs du nombre de neutrons efficaces ; 3° séparation

par l'éther de toutes les activités non isotopes d'U ; 4° mesure avec une chambre d'ionisation de l'intensité du corps de 23 min. en tenant compte de la formation d'UX. Les activations ont été effectuées avec et sans filtre de Cd afin d'isoler la contribution des neutrons thermiques. La section efficace de capture, ainsi trouvée est $1,2.10^{-24}$ cm² ; la section efficace totale (capture + rupture) $3,2.10^{-24}$ cm². La largeur de la bande de résonance est évaluée à 1 V. M. HAÏSSINSKY.

Production et absorption de neutrons dans l'uranium; ANDERSON H. L., FERMI E. et SZILARD L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 284-286). — Une source de photoneutrons (Ra + Gl) a été placée au milieu d'un grand récipient cylindrique (540 l.) contenant une solution aqueuse de MnO_4K à 10 0/0 et entouré de 200 kg. d'U_3O_8. Les mesures de l'activité induite dans Mn en présence et en l'absence d'U_3O_8 dans des conditions où la répartition des neutrons dans l'espace (symétrique ou non) n'intervient pas, indiquent un excès de 10 0/0 de neutrons émis. En tenant compte de l'absorption des neutrons thermiques par U on a 1,2 neutrons émis par neutron absorbé ; en considérant encore l'absorption de résonance, ce nombre doit être porté probablement à 1,5. La possibilité de l'existence de réactions en chaîne n'est cependant pas démontrée par ces expériences pour des systèmes où le ralentissement neutronique est réalisé par l'hydrogène. M. HAÏSSINSKY.

Concentration de l'isotope d'uranium ayant la période de 23 min.; IRVINE J. W. jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1105). — La méthode de Szilard et Chalmers a été appliquée dans ce cas en partant de l'idée que les atomes d'U bombardés et excités par les neutrons se trouveraient à l'état tétravalent (par perte d'électrons correspondant aux ions d'uranyle); les composés d'U^{IV} étant plus facilement hydrolysables que ceux d'uranyle une précipitation hydrolytique fractionnée conduirait à un enrichissement de la fraction de tête en Rd-U. Ces considérations ont été vérifiées expérimentalement par hydrolyse en milieu acétique. L'activité spécifique atteinte est 10 fois plus intense que celle du produit non traité. La recherche dans le précipité concentré de l'élément 93 (éka-Re) par entraînement avec le sulfure de Re a donné un résultat négatif.

M. HAÏSSINSKY.

Echec de la recherche d'éléments transuraniens; SEGRÉ E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1104). — Si U irradié par neutrons fournit, en dehors des produits de rupture nucléaire, des transuraniens, ceux-là devraient se séparer de ceux-ci par recul provoqué, les premiers seulement ayant une énergie suffisante pour quitter leur support. Or dans la fraction qui ne subit pas le recul on trouve le corps bien connu de 23 min.; isotope d'U et un autre de 2,3 j. En suivant la décroissance du premier corps, l'auteur a constaté que le produit 2,3 j. ne se forme pas à partir de celui-là. Chimiquement il se comporte comme une terre rare qu'on peut cependant séparer d'Ac et de La par précipitations fractionnées. Il s'agirait donc d'une terre rare, plus lourde que La provenant de la rupture d'U et non d'eka-Re. D'autre part, un produit d'U irradié, d'une manière intermittente, pendant 2 ans au cyclotron de Berkeley ne cède pas au sulfure de Re de corps émetteurs α. On ne trouve pas non plus une période α très courte. L'élément 93 qui doit nécessairement se former par l'émission β du Rd-U de 23 min. aurait donc une vie très longue, et les transuraniens, conclut l'auteur, n'ont jamais été observés. M. HAÏSSINSKY.

Délai possible dans l'émission de neutrons par l'uranium; GIBBS D. F. et THOMSON G. P. (*Nature*, 1939, **144**, 202). — Les auteurs décrivent des expériences faites avec une source intermittente, qui montrent que la majorités des neutrons émis au cours de la division du noyau d'uranium se produit au bout d'un temps inférieur à 10^{-3} s. L. BRÜNINGHAUS.

Emission différée de neutrons par l'uranium; BOOTH E. T., DUNNING J. R. et SLACK F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 876). — Les neutrons différés ont été produits en irradiant U avec les neutrons de Gl + H et décelés par une chambre à bore reliée à un amplificateur et à un oscillographe. L'effet est produit principalement par les neutrons lents et suit la loi en 1/V. La courbe de décroissance paraît indiquer 2 périodes de 45 s. et de 10 à 15 s. Le rapport : nombre initial de neutrons différés/nombre total de ruptures d'U est évalué à 1/60 environ, ce qui correspond à une section efficace de l'émission neutronique différée de $0,5.10^{-24}$ cm². La courbe de décroissance des rayons γ émis par U après irradiation, donne les périodes 10 à 15 sec., 40 à 50 s. et quelques périodes plus longues.

M. HAÏSSINSKY.

Répartition énergétique de fragments de cassure de l'uranium; BOOTH E. D., DUNNING J. R. et SLACK F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 981). — Dans une première série d'expériences, l'oxyde d'U a été déposé électrolytiquement sur la partie centrale d'un des plateaux d'une chambre d'ionisation contenant A sous une pression suffisante pour absorber la totalité des particules de rupture. Les impulsions produites par bombardement neutronique d'U ont été enregistrées avec un amplificateur et un oscillographe et leur énergie maximum évaluée par comparaison avec les particules α d'U II. Dans la 2e série, la chambre d'ionisation utilisée permettait une forte canalisation des particules ionisantes. Celles-ci constituent deux groupes d'intensité à peu près égale et dont les énergies sont 100 et 72 MéV environ. La présence d'une structure fine n'est pas exclue. M. HAÏSSINSKY.

Répartition de parcours des fragments de cassure de l'uranium; BOOTH E. D., DUNNING J. R. et SLACK F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 982 et 1273). — La répartition a été étudiée à l'aide d'une chambre d'ionisation différentielle contenant de l'air à pression variable ; le nombre des particules a été mesuré en fonction de la pression. On trouve la présence de 2 groupes d'intensités approximativement égales et dont les parcours sont 2,2 et 1,5 cm. environ. M. HAÏSSINSKY.

Rupture de l'uranium et production d'émission différée par bombarbement avec neutrons lents; BOOTH E. T., DUNNING J. R. et SLACK F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1124). — La répartition énergétique des particules provenant de la rupture d'U a été étudiée en mesurant l'ionisation totale produite dans l'argon par chaque particule. L'émission différée de neutrons décroît avec les périodes de 3 à 14 s. et de 45 s. La section efficace de cette émission produite par neutrons lents est environ 1/100 de la section efficace de rupture qui est de $2,5$ à $3,10^{-24}$ cm². M.HAÏSSINSY.

L'émission neutronique différée qui accompagne la scission de l'uraninum et du thorium; ROBERTS R. B., HAFSTAD L. R., MEYER R. C. et WANG P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 664). — De nouvelles expériences des auteurs effectuées avec une chambre d'ionisation à lithium et avec une chambre à détentes, montrent que l'émission neutronique qui suit la rupture du noyau d'U provient directement de ce dernier et n'est pas due à un phénomène de photo-désintégration. En entourant une petite quantité d'U activé avec une grande masse d'U ordinaire, le nombre des neutrons n'augmente pas. Les rayons γ accompagnant l'émission neutronique décroissent avec au moins 3 périodes plus longues que celle déjà signalée, tandis que l'émission

neutronique ne présente pas ces périodes. Les neutrons différés, comme la rupture elle-même, sont produits par les neutrons rapides et thermiques, mais non par neutrons d'énergie moyenne. La section efficace avec une source Li + D est évaluée à 4.10^{-26} cm². L'énergie des neutrons serait voisine, d'après les reculs dans une chambre à détentes, de 0,5 MéV. Avec Th et les neutrons de Li, on observe la production différée de neutrons ayant la même période mais une intensité environ 4 fois plus faible. M. HAÏSSINSKY.

Division du thorium par les neutrons; NISHINA Y., YASAKI T., EZOE H., KIMURA K. et IKAWA M. (*Nature*, 1939, **144**, 547-548). — Les auteurs bombardent du nitrate de thorium avec des neutrons rapides pendant des périodes de 1 à 5 heures, et tentent l'identification chimique des radioéléments produits. L. BRÜNINGHAUS.

Mise en évidence d'une réaction nucléaire en chaîne au sein d'une masse uranifère; HALBAN H. Jr., JOLIOT F., KOWARSKI L. et PERRIN F. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 428-429). — Les expériences décrites donnent le nombre de neutrons produits dans une sphère d'oxyde d'uranium humide de 50 cm. de diamètre, irradiée par une source de photoneutrons primaires. Une discussion de la valeur de ce nombre permet de conclure que les neutrons produits sont d'origine secondaire, tertiaire, etc., mettant en évidence, dans le système utilisé, la production de réactions en chaîne convergente.

Contrôle de la réaction de chaîne impliquée dans la division du noyau d'uranium; ADLER F. et VON HALBAN H. (*Nature*, 1939, **143**, 793-794). — Les auteurs discutent la libération d'énergie d'une réaction de chaîne nucléaire, consistant en divisions successives du noyau d'uranium par des neutrons lents en s'entretenant elle-même par les neutrons libérés dans ces divisions. L'addition d'une petite quantité de cadmium au système fournit la possibilité de régler la libération d'énergie. Le système doit devenir stable à une température qui est caractéristique pour la composition chimique et les dimensions du système. L. BRÜNINGHAUS.

Nombre de neutrons libérés dans la division nucléaire de l'uranium; VON HALBAN H., JOLIOT F. et KOWARSKI L. (*Nature*, 1939, **143**, 680-681). — Discutant les résultats expérimentaux sur la libération de neutrons dans la division nucléaire de l'uranium, les auteurs estiment qu'en moyenne environ 3,5 neutrons sont libérés par chaque division. Ils discutent les conditions d'établissement d'une réaction de chaîne se perpétuant spontanément, qui semble théoriquement possible. L. BRÜNINGHAUS.

Emission de neutrons accompagnant la division des noyaux d'uranium; ROTBLAT J. (*Nature*, 1939, **143**, 852). — L'auteur compare l'accroissement de l'effet neutronique obtenu au moyen de l'uranium avec celui produit par l'aluminium et le cuivre, et conclut que la manière de voir de von Halban, Joliot et Kowarski est correcte, lorsqu'ils attribuent l'effet observé avec l'uranium à l'accroissement du nombre des neutrons résultant de la division des noyaux d'uranium, plutôt qu'à la simple réaction $(n, 2n)$. L. BRÜNINGHAUS.

Production de neutrons par division de l'uranium; MICHIELS J. L., PARRY G. et THOMSON G. P. (*Nature*, 1939, **143**, 760). — Les expériences des auteurs sur la production des neutrons par division du noyau d'uranium montrent que le mécanisme de la division par des neutrons rapides, et peut-être aussi des neutrons lents, conduit à un gain net du nombre de neutrons. L. BRÜNINGHAUS.

Emission de neutrons par l'uranium; ZINN W. H. et SZILARD L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 619-624). — Le nombre de neutrons rapides émis par U lors de son bombardement avec des neutrons thermiques a été déterminé à l'aide des impulsions protoniques produites par les neutrons dans une chambre d'ionisation remplie de $A + H_2$ et reliée à un amplificateur et un oscillographe. L'interprétation des données ainsi obtenues exigeant la connaissance de l'énergie des neutrons de rupture, le spectre de ceux-ci a été déterminé à l'aide d'une chambre d'ionisation remplie de He. On a utilisé dans ces expériences une source de photoneutrons Ra + Gl. Pour la limite supérieure du spectre neutronique émis, on a trouvé la valeur 3,5 MéV. Le nombre de neutrons émis par rupture est évalué à 2,3 et par neutron absorbé à 1,4. M. HAÏSSINSKY.

Produits de rupture de l'uranium; GLASOE G. N. et STEIGMAN J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 982). — On a mesuré les décroissances des produits de rupture d'U, soit en les collectant par recul sur de la cellophane, soit en entraînant les produits gazeux par un courant de N_2. On confirme généralement l'existence de périodes déjà signalées. On a constaté, en particulier, la formation de deux gaz dont les périodes sont 35 s. et 4 min. ; Rd-Rb de 17 min. se forme à partir du premier gaz. M. HAÏSSINSKY.

La radioactivité des produits de rupture de l'uranium bombardé avec des neutrons lents; GLASOE G. N. et STEIGMAN J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1124). — Les auteurs ont recueilli les produits formés par recul sur une une feuille de cellophane et mesuré l'activité à l'aide d'un compteur G.-M. On a trouvé les périodes de 40 h., 6 h., 80 min., 20 min., 10 min. et quelques périodes plus courtes. Les produits volatils de la rupture ont été condensés par N_2 liquide : périodes de 80 et 10 min. M. HAÏSSINSKY.

Un mode particulier de division du noyau d'uranium; CHLOPIN W. G., PASSWICK-CHLOPIN M. A. et WOLKOV N. F. (*Nature*, 1939, **144**, 595-596). — Les auteurs décrivent deux séries d'expériences sur la désintégration de l'uranium par des neutrons lents. Dans l'une, un sel d'uranium est exposé à des neutrons lents pendant dix-sept jours et les produits séparés par des moyens chimiques ; dans l'autre, l'exposition est de 36 heures et les produits de transformation des radioéléments gazeux sont repris aux parois du vase à réaction. On pense que, dans la division de l'uranium par les neutrons lens, il se forme comme produits intermédiaires des isotopes radioactifs du krypton et du xénon. L. BRÜNINGHAUS.

Trajectoires sur plaques photographiques des noyaux de recul de désintégration de l'uranium; MYSSOWSKY L. et JDANOFF A. (*Nature*, 1939, **143**, 794-795). — Les auteurs enregistrent sur des plaques photographiques à couche épaisse d'émulsion des trajectoires de noyaux de recul produits par l'action des neutrons de l'uranium. Leur parcours est très voisin de celui des particules α de l'uranium. Le nombre de trajectoires de noyaux de recul des parcours supérieurs à 1,5 dans l'air est égal à environ 100 noyaux par centimètre carré et par minute, résultat en accord satisfaisant avec ceux de Frisch. L. BRÜNINGHAUS.

Calcul statistique des courbes de décroissance composites; FRISCH O. R. (*Nature*, 1939, **143**, 852-853). — L'auteur compare la courbe de décroissance radioactive des produits de division de l'uranium avec une courbe calculée, le calcul étant basé sur des hypothèses statistiques simples relative à la distribution des périodes de décroissance. Le bon accord

obtenu ainsi, indique que les caractéristiques individuelles des courbes de décroissance sont presque complètement éliminées en raison du grand nombre des périodes de décroissance. L. BRÜNINGHAUS.

La dissymétrie de la rupture de l'uranium; BECK G. et HAVAS P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1082). — Les auteurs essaient d'expliquer la rupture explosive de l'uranium en deux noyaux non identiques d'une façon générale sans entrer dans les détails du modèle du fluide nucléaire, en se limitant à comparer les probabilités de différents processus de rupture d'un noyau donné Z. Si Z_1 et Z_2 sont les nombres atomiques des deux noyaux résultant d'une rupture, les auteurs trouvent que le domaine le plus favorable pour la rupture est donné par $Z_1 = 37$ et $Z_2 = 55$. Une rupture symétrique $Z_1 = Z_2$ serait plus défavorable car il manquerait au bilan énergétique quelques millions de volts. BLANC

Sur la rupture du noyau d'uranium en atomes plus légers; THIBAUD J. et MOUSSA A. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 388-390). — Remarque relative au parcours ionisant des ions moyens résultant de la rupture de l'uranium et expériences tendant à montrer la formation par rupture d'un élément halogène différent de l'iode.

Le temps mis en jeu dans les phénomènes de division nucléaire; FEATHER N. (*Nature*, 1939, **143**, 597-598). — En partant de l'asymétrie observée dans la distribution spatiale des fragments résultant de l'explosion de l'uranium bombardé par des neutrons rapides, l'auteur conclut qu'il doit s'écouler moins de 5.10^{-13} seconde entre la capture d'un neutron par le noyau et la division du système en deux fragments lourds. Antérieurement, des méthodes plus directes de recherche avaient indiqué que ce temps doit être inférieur à 0,003 s. L. BRÜNINGHAUS.

La chaleur de rupture de l'uranium; HENDERSON M. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 703). — L'auteur a mesuré avec un thermomètre à résistance la chaleur produite par 13 g. d'U métallique soumis à l'action de neutrons lents. En mesurant d'autre part, avec un amplificateur, le nombre des ruptures, on a pu calculé l'énergie libérée par rupture, on évalue celle-ci à 175 MéV $\pm$ 10 0/0. Toutes les radiations molles (recul, α et β) ont été absorbées dans ces mesures; la majeure partie des rayons γ et les neutrons n'ont pas été absorbés. M. HAÏSSINSKY.

Application de la méthode de coïncidence pour estimer la durée de vie et déterminer le schéma des niveaux du radium C'; ROTBLAT J. (*Nature*, 1939, **144**, 248-249). — Par l'emploi d'un appareil à coïncidence à pouvoir séparateur (en durée) variable, l'auteur trouve que la période du radium C' est égale à $1,40.10^{-4}$ s. Il montre aussi qu'il n'y a pas émission de radiation γ au cours de la transition Ra$C' \rightarrow$ RaD. Il fait enfin des observations de coïncidence sur les radiations émises dans la transformation Ra$C \rightarrow$ Ra$C' \rightarrow$ RaD, et il en tire des déductions concernant le schéma de niveaux du radium C'. Les résultats confirment en général le schéma de niveaux admis, mais certaines divergences restent à examiner. L. BRÜNINGHAUS.

Phénomènes de résonance dans la diffusion de particules α par quelques éléments légers; DEVONS S. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **172**, 127-142). — Afin d'élucider la question de la résonance dans les expériences de diffusion, l'auteur a prêté une attention particulière à l'obtention d'un pouvoir de résolution élevé relativement à l'énergie des rayons α. C'est pourquoi tous les éléments examinés ont été utilisés sous forme de gaz : C_2H_2 (pour C), N_2, O_2, CF_4 (pour F), Ne. Les rayons α diffusés (de Ra$B + C$) ont été détectés à l'aide d'une chambre annulaire et d'un amplificateur. Angle de diffusion 90°. L'existence de résonance de diffusion a été établie dans les cas suivants : C à 5,7 MéV; N à 4,6 et 5,2 MéV; O à 5,8 et F à 3,5 et 4,7 MéV. Pas de résonance avec Ne entre 88° et 104°. Discussion théorique de ces résultats. M. HAÏSSINSKY.

La production de radioactivité artificielle par particules α; KING L. D. P., HENDERSON W. J. et RISSER J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1118). — Des hélions de 16.10^6 éV (1/30 μA) produits dans le nouveau cyclotron de Purdue ont été utilisés pour bombarder divers éléments. Avec C on observe la réaction $^{12}C(\alpha,n)^{15}O$, 2,1 min. Avec Ag, $^{107}Ag(\alpha,n)^{110}In$; période 26,8 min. Rh fournit Rd-Ag de 24,5 min. Avec le quartz la réaction observée est $^{29}Si(\alpha,p)^{32}P$. Avec Se on a noté des périodes de 6 h., 1 h. et 1 à 2 min., avec Au 4 min. et 3,75 h., avec Nb 3 h. et 2 périodes plus courtes, avec S 1,1 h., avec Mo 85 à 90 min. M. HAÏSSINSKY.

Radioactivités à courte vie moyenne induites dans le fluor, le sodium et le magnésium par des protons de grande énergie; WHITE M. G., DELSASSO L. A., FOX J. G. et CREUTZ E. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 512-518). — Si l'on admet que l'interaction n-n est égale à celle de p-p, dans les isobares dont le nombre de protons et de neutrons diffère d'une unité ($[n-p] = \pm 1$) la différence d'énergie de liaison est attribuable uniquement aux forces coulombiennes. L'isobare contenant le plus de protons sera le moins stable et il aura tendance à émettre des positons. La limite supérieure de leur spectre, la vie moyenne et le seuil d'énergie nécessaire à la production de l'isobare radioactif peuvent être calculés théoriquement. Pour vérifier l'exactitude de ces considérations, les auteurs ont étudié les réactions $^{19}F(p,n)^{19}N$, $^{23}Na(p,n)^{23}Mg$, $^{25}Mg(p,n)^{25}Al$, au moyen d'un cyclotron donnant un faisceau de protons dont l'énergie pouvait atteindre 6 MéV ; les courbes de décroissance et l'adsorption des positons étaient mesurées à l'électroscope et les spectres des positons à l'appareil Wilson. Les résultats obtenus sont les suivants : réactions $^{19}F(p,n)^{19}N$: seuil d'énergie calculé 4,18 MéV ; mesuré 4,18 $\pm$ 0,25 MéV ; vie moyenne 20,3 $\pm$ 0,5 sec ; limite d'énergie calculée 2,2 MéV ; mesurée 2,2 MéV ; Réaction $^{23}Na(p,n)^{23}Mg$: seuil d'énergie calculé 4,78 MéV ; mesuré 4,78 $\pm$ 0,3 MéV ; vie moyenne 11,6 $\pm$ 0,5 sec ; limite d'énergie calculée 2,79 MéV ; mesurée 2,82 MéV. Pour la réaction $^{25}Mg(p,n)^{25}Al$ les résultats sont compliqués par la formation de ^{26}Al. S. DE BENEDETTI.

Hélium et hydrogène de masse 3; ALVAREZ L. W. et CORNOG R. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 613). — Les auteurs ont obtenu par un ajustage magnétique convenable du nouveau cyclotron de Berkeley un courant d'ions $^3He^{++}$ à 24 MéV. Le faisceau produit est suffisant pour provoquer la réaction $^{28}Si + {}^3He \rightarrow {}^{30}P + {}^1H$; $^{30}P \rightarrow {}^{30}Si + e^+$ (période de 2,5 min.). En bombardant D_2 avec un faisceau deutonique, le gaz résultant, recueilli dans une chambre d'ionisation, présente une activité définie d'une longue période et qui serait à attribuer à ^3H radioactif. M. HAÏSSINSKY.

La désintégration du deutérium par protons et les réactions p-n avec des éléments gazeux légers; BARKAS W. H. et WHITE M. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 288). — La réaction $^1H + {}^2H \rightarrow 2\,{}^1H + {}^1n$ devant se déclencher avec des protons ayant une énergie supérieure à 3,25 MéV, les auteurs ont essayé de vérifier son existence en bombardant D_2 avec des protons accélérés dans un cyclotron et en cherchant les neutrons formés à l'aide d'un indicateur en Ag (après ralentissement avec de la paraffine). Le résultat a été positif, la section efficace de la réaction étant évaluée à $1,4.10^{-26}$ cm². Avec les gaz O_2, N_2 et CO_2, l'emission

neutronique est beaucoup plus faible qu'avec D_2; dans le cas d'A elle est du même ordre de grandeur indiquant ainsi l'existence de la réaction $^{40}A(p,n)^{40}K$.

M. HAÏSSINSKY.

Sections efficaces de la réaction de $^2H + {}^2H \rightarrow {}^1H + {}^3H$ avec une cible gazeuse; VAN ALLEN J. A., ELLETT A. et BAYLEY D. S. (*Phys. Rev.*, 1936, **56**, 383). — On a déterminé les sections efficaces de la réaction indiquée pour des énergies de bombardement comprises entre 50 et 390 ékV., la cible étant D_2 à l'état gazeux sous 0,1 mm. de pression. Les valeurs trouvées sont $1,4.10^{-26}$ cm² pour 50 ékV. et $4,9.10^{-26}$ cm² pour la limite énergétique supérieure examinée.

M. HAÏSSINSKY.

Note sur la fonction de transmutation par deutérons; KAPUR P. L. (*Indian J. Phys.*, 1939, **13**, 87-90). — Etudiant théoriquement les réactions nucléaires dans lequel le neutron du deutéron est capturé, l'auteur montre qu'il y a une limite de validité à « l'entrée partielle » des deutérons dans la barrière du potentiel du noyau bombardé. Cette limite peut se déduire de la théorie développée précédemment (*Proc. roy. Soc.*, 1937, **163**, 553 ; cf. 1938, 195 **C. P.**). On représente graphiquement l'énergie totale du proton sortant en fonction de l'énergie du deutéron incident, pour diverses valeurs de la barrière de potentiel.

R. FREYMANN.

Nouvelles expériences sur le recul du noyau dans la désintégration β; HALPERN J. et CRANE H. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1123). — Les résultats antérieurs des auteurs sur la non conservation du moment mécanique dans la désintégration du ^{38}Cl sont confirmés. Les nouvelles mesures permettent d'identifier la direction d'émission du neutrino relativement à celle de l'électron. Ils sont en accord satisfaisant tant avec la théorie de Fermi qu'avec celle de Konopinski et Uhlenberg.

M. HAÏSSINSKY.

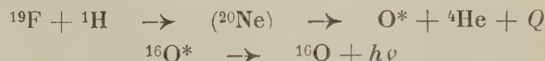
Radiobrome; SIDAY R. E. (*Nature*, 1939, **143**, 681). — L'auteur a observé dans une chambre de Wilson les électrons de conversion K de rayons γ émis quand du radiobrome de 4-5 heures se transforme en l'isotope de 18 minutes. Les rayons γ paraissent avoir une énergie de 43.000 électron × volts, avec un coefficient de conversion interne d'environ 0,3, Les électrons d'Auger produits par les rayons X *K* accompagnant la conversion *K* de ces rayons γ étaient observés sous l'aspect de courtes trajectoires issues de l'origine de quelqu'une des trajectoires de conversion de rayon γ.

L. BRÜNINGHAUS.

Méthodes chimiques de concentration d'halogènes radioactifs; LU C. S. et SUGDEN S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1273-1279). — En irradiant des halogénures organiques par des neutrons on peut séparer des quantités importantes d'halogène radioactif par extraction avec des réactifs convenables (Szilard et Chalmers 1934, **134**, 462). Une étude quantitative montre, que le radio-iode est séparable comme élément libre alors que le chlore et le brome sont extraits comme anions. L'addition d'une faible quantité d'aniline à l'halogénure avant irradiation élève le rendement en radio-bromure. Cette réaction est la base d'une méthode de préparation d'échantillons fortement radioactifs de radio-bromure et on obtient un facteur de concentration de 30.000.

A. GROSS.

Particules α de petit parcours de la réaction $^{19}F + {}^1H$; MAC LEAN W. B., BECKER R. A., FOWLER W. A. et LAURITSEN C. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 796). — Une cible épaisse de F_2Ca a été bombardée sous un angle de 45° avec un faisceau protonique de 1 à 5 μA à 350 kV. L'étude des produits de la désintégration effectuée avec une chambre de Wilson, a permis de déceler la présence de rayons α ayant 0,86 cm. de parcours et se produisant tout près de l'énergie de résonance qu'on connaît pour les rayons γ de la même réaction $^{19}F + {}^1H$. Ces α sont par conséquent attribués au processus :



$$^{19}F + {}^1H \rightarrow ({}^{20}Ne) \rightarrow O^* + {}^4He + Q$$
$$^{16}O^* \rightarrow {}^{16}O + h\nu$$

Q est évalué à 1,74 MéV ; l'état excité $^{16}O^*$ est situé à 6,2 MéV au-dessus de l'état fondamental.

M. HAÏSSINSKY.

Electrons de conversion interne de ^{80}Br; VALLEY G. E. et MAC CREARY R. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 666). — Les isotopes radioactifs de Br, de masse 78,80 et 82, ont été produits par bombardement protonique de Se. Le spectre électronique a été examiné, à l'aide d'un spectrographe à rayons β, entre 13 et 150 kV. On a trouvé 2 raies intenses à 44 et 35 kV et une raie plus faible à 21,5 kV. Les 2 premières sont attribuées à ^{80}Br de 4,4 h., tandis que la 3ᵉ pourrait être due à ^{82}Br, mais il est plus probable qu'elle appartient également à ^{80}Br.

M. HAÏSSINSKY.

Halogènes radioactifs produits par le bombardement neutronique de l'uranium et du thorium; DODSON R. W. et FOWLER R. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 880). — Les expériences chimiques des auteurs montrent que U et Th irradiés avec des neutrons de source D-D se désintègrent en fournissant Rd-I de 45 min. et de 12 h. ; U donne en outre Rd-Br de 40 min. Par contre, Rd-I de 2,5 h. signalé par Abelson n'a pas été retrouvé.

M. HAÏSSINSKY.

La détonation de l'iodure d'azote par scission nucléaire; FEENBERG E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 980). — De petites quantités de I_3N ont été mélangées avec de l'oxyde d'U et exposées à l'action d'une source neutronique Ra + Gl + paraffine. La moitié des échantillon a détoné après des durées d'exposition variant entre 1 min., et plusieurs heures, la fréquence des explosions étant 20 fois plus grande que celle de mélanges non exposés. La source neutronique est sans influence sur I_3N pur. L'auteur attribue donc l'effet à l'énergie libérée lors de la rupture du noyau d'U et évalue que 1200 ruptures provoquent en moyenne une détonation.

M. HAÏSSINSKY.

Particules α à faible parcours issues de l'oxygène, de l'azote et du fluor bombardés avec des protons; BURCHAM W. E. et SMITH C. L. (*Nature*, 1939, **143**, 795-796). — Les auteurs ont découvert l'émission de groupes de particules α à faible parcours issues de l'oxygène, de l'azote et du fluor sous bombardement protonique. Le groupe émanant du fluor suit une courbe d'excitation de résonance analogue à celle obtenue par les rayons γ, aussi produits en bombardant le fluor avec des protons. Les groupes de l'oxygène et l'azote sont interprétés comme dus à des désintégrations d'isotopes rares de ces éléments.

L. BRÜNINGHAUS.

Préparation et contrôle du radiophosphore pour usages biologiques; LOVERA G. et TAPPI G. (*Ricerca Sci.*, 1939, **10**, 177). — Le soufre irradié par une source neutronique est additionné de 0,01 0/0 de P rouge et brûlé dans une atmosphère d'O_2. SO_2 ainsi obtenu et contenant de faibles quantités de SO_3 et P_2O_5 circule à travers un système réfrigérant pour condenser les 2 dernières substances. On reprend avec OH_2 et on élimine la majeure partie de SO_4H_2 par chauffage modéré. On ajoute au résidu repris avec OH_2 une solution de HONa 0,25 *n* de manière à obtenir un p_H voisin de 7. Le rendement est assez élevé.

M. HAÏSSINSKY.

Concentration du radiophosphore $^{32}_{15}P$ au moyen d'un champ électrique ; GOVAERTS J. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 130-139). — L'auteur présente une nouvelle méthode de concentration de radiophosphore par précipitation sur des électrodes de cuivre dans un champ électrique de 165 V/cm. La concentration est totale dans le cas de l'irradiation de S_2C par les neutrons (Ra+Gl), tandis qu'elle est incomplète dans le cas de l'irradiation de Cl_4C. Le dépôt noir qui se forme dans le premier cas sur les électrodes en cuivre provient de la décomposition de S_2C par le rayonnement pénétrant de Ra ; tout le $^{32}_{15}P$ qui a été collecté peut être récupéré rapidement par traitement des électrodes avec NO_3H. Il est certain que le Cu des électrodes intervient par sa nature chimique, car si l'on emploie des électrodes d'Al, une certaine quantité de radioélément reste dans S_2C. Y. MENAGER.

Quelques nouvelles réactions de noyaux légers avec des protons d'énergie élevée; BARKAS W. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 287). — Plusieurs éléments bombardés avec des protons très rapides, produits au cyclotron de Princeton, ont fourni une activité positonogène de 21 min. Celle-ci est attribuée à la réaction $^{14}N(p.\alpha)^{11}C$. On en donne la courbe d'excitation. ^{11}C est produit également par bombardement de B avec des protons de 5,9 MéV. Vue la grande intensité observée, l'auteur pense que cette activité provient non seulement du processus $^{10}B(p.\gamma)^{11}C$, déjà connu, mais aussi de $^{11}B(p.n)^{11}C$. L'émission des neutrons a été vérifiée. Par bombardement de Si avec des protons de 5,8 MéV on observe une forte activité de 2,5 min., attribuée à la réaction $^{30}Si(p,n)^{30}P$. M. HAÏSSINSKY.

Désintégration de l'azote par des neutrons rapides; BALDINGER E. et HUBER P. (*Nature*, 1939, **143**, 894). — Les auteurs trouvent que les surfaces apparentes relatives à la transformation de l'azote (^{14}N) quand bombardé par des neutrons rapides, en bore (^{11}B) ou en carbone (^{14}C), ont les valeurs 1,63 et $0,4 \times 10^{-25}$ cm² respectivement. L'énergie de réaction pour la transformation azote ⟶ bore est — 0,43 MéV. L. BRÜNINGHAUS.

La désintégration du bore par neutrons lents; GOLDHABER M., HILL R. D., KRUGER P. G. et STALLMAN F. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1117). — La répartition angulaire des particules ^7Li et ^4He émises lors de la réaction $^{10}B + n$ a été étudiée à l'aide d'une chambre à détente. Les résultats obtenus sont en accord qualitatifs avec ceux fournis précédemment par la méthode photographique. La direction vers l'avant est priviligée pour l'émission des particules α. Un seul groupe de ces dernières a été trouvé. M. HAÏSSINSKY.

Recherches sur l'action de neutrons lents sur le bore; GOOD W. E. et THILL R. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 288). — Des expériences effectuées récemment (*ibid.*, **55**, p. 1117) sur la réaction $^{10}B(n,\alpha)$ on avait déduit la conclusion que la répartition des particules émises était asymétrique ; une étude plus complète faite à l'aide d'une chambre d'ionisation infirme le résultat indiqué. M. HAÏSSINSKY.

La répartition angulaire des particules α de B + ¹H; HAXBY R. O. et ALLEN J. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 598). — La répartirion angulaire des α produits dans la réaction $^{11}B + {}^1H \rightarrow {}^8Gl + {}^4He$ peut être représentée, à 190 kV. d'énergie protonique, par la relation $1 + 0,7 \cos^2 \theta$. La répartition est la même pour les rayons α de la réaction $^{11}B + {}^1H \rightarrow 3\,{}^4He$ mais à 143 kV. la répartition est ici uniforme. Entre 143 et 190 kV, la répartition est donnée par $1 + A\cos^2\theta$, où A varie en fonction du voltage, pour une cible épaisse, d'une manière analogue à la courbe du rendement de la première réaction. M. HAÏSSINSKY.

La désintégration des isotopes du bore séparés sous bombardement protonique et deutonique; SMITH C. L. et MURRELL E. B. M. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 298-303). — 1,1 μg. de ^{10}B et 1,2 μg. de ^{11}B, préparés par Yates (*Proc. roy. Soc.*, 1938, **168**, 148; cf. 1940, 5 **C. P.**), ont été soumis à un courant de 50 μA protonique ou deutonique à 600 kV, en vue de vérifier si l'attribution des nombreuses réactions se produisant avec le mélange des deux isotopes, à l'un ou à l'autre de ceux-ci, est correcte. Comme critérium du degré de pureté des préparations, on a pris la présence du groupe α de 4,5 cm. qui se forme par bombardement protonique et le groupe α non homogène avec un maximum d'intensité à 10,8 cm. observable par bombardement deutonique. Par considérations de masse, en effet, le premier est nécessairement redevable au processus $^{11}B + {}^1H$, l'autre à $^{10}B + {}^2H$. On a pu ainsi établir que la contamination de ^{11}B par ^{10}B était de 2,7 0/0; celle de ^{10}B par ^{11}B de 15,5 0/0. Les courbes d'absorption obtenues avec les isotopes séparés montrent définitivement que la répartition continue des α produits, par bombardement protonique, provient entièrement de ^{11}B et que les 3 groupes protoniques qui se produisent sous bombardement deutonique sont dus à ^{10}B. Le groupe α de 14,75 cm. formé sous l'action des deutons provient également de ce dernier isotope ($^{10}B + {}^2H = {}^8Gl + {}^4He$), tandis que le groupe de 4,6 cm. est dû à ^{10}B. Un groupe α de 6,2 cm. pourrait s'expliquer par la réaction $^{10}B + {}^2H = {}^8Gl + {}^4He$ avec un nouveau niveau excité de Gl à $7,5.10^{-6}$ MéV au-dessus du niveau fondamental. Un autre groupe de 8,6 cm. observé avec $^{10}B + {}^2H$ pourrait provenir de contaminations $Li + {}^1H_2$. M. HAÏSSINSKY.

Sur les moments magnétiques nucléaires des isotopes du bore; MILLMAN S., KUSCH P. et RABI I. I. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 165-167). — La méthode de résonance magnétique avec un faisceau *moléculaire*, déjà décrite, a été appliquée aux molécules $B_4O_7Li_2$, $B_4O_7Na_2$, $B_4O_7K_2$, BO_2Na et BO_2K. Toutes ces molécules présentent 2 minima de résonance attribués aux noyaux ^{10}B et ^{11}B. Les valeurs des rapports gyromagnétiques nucléaires qu'on en déduit (valeurs g de Landé) sont en unités $e/2Mc$ 0,597 et 1,788. On montre que la première valeur est à attribuer à ^{10}B, la 2ᵉ à ^{11}B. En admettant alors que les spins nucléaires de ^{10}B et de ^{11}B sont respectivement 1 et 1/2, le moment magnétique de ^{10}B est de 0,597 magnétons nucléaires, celui de ^{11}B 2,682. M. HAÏSSINSKY.

Transmutation du bore par neutrons lents avec émission de particules α et de protons; FISK J. B. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1117). — Les transmutations $^{10}B + n$ ont été étudiées à l'aide d'une chambre d'ionisation remplie de vapeurs de Cl_3B et reliées à un amplificateur. Les réactions $^{10}B(n,p)^{10}Gl$ et $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ sont également probables. La 2ᵉ réaction présente 4 ou 5 groupes énergétiques dont le plus élevé correspond à 2,90 MéV. L'interprétation des autres groupes est liée à certaines difficultés théoriques. M. HAÏSSINSKY.

Recherche d'un état excité de ¹³C; RICHARDSON J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1130). — On devrait s'attendre, d'après les rayons γ de ^{13}N, à l'existence d'un état excité de 270 kV., dans ^{13}C. L'étude de la répartition énergétique des protons émis dans la réaction $^{12}C(d,p)^{13}C$ ne révèle cependant pas une structure de groupe. La probabilité d'excitation de ^{13}C serait par conséquent, inférieure à 5 0/0 de la probabilité pour que le noyau ^{13}C se forme à l'état fondamental. M. HAÏSSINSKY.

Nouvelles mesures des énergies libérées dans les réactions $^7Li(p,\alpha)^4He$ et $^6Li(d,\alpha)^4He$; ALLISON S. K., SKAGGS L. S. et SMITH N. M. jr (*Phys. Rev.*, 1939,

56, 288). — Etant donnée l'incertitude qu'on a relativement aux énergies des réactions indiquées, étudiées par Oliphant, Kempton et Rutherford en 1935, les auteurs ont repris ces expériences en améliorant la méthode d'absorption et en utilisant un tube de bombardement ayant un voltage plus élevé. Ils ont obtenu 17,28 MéV. pour la réaction avec ^{7}Li et 22,20 pour ^{6}Li. il en résulte pour les masses $^6Li = 6{,}01682$, $^7Li = 7{,}01784$; $^8Gl = 8{,}00766$ et $^9Gi = 9{,}01486$. Ces nouvelles valeurs conduisent à une incertitude quant à la stabilité de ^{8}Gl.
M. HAÏSSINSKY.

Les énergies dégagées dans les réactions $^7Li(p,\alpha)^4He$ et $^6Li(d,\alpha)^4He$ et les masses des atomes légers; Smith Jr., N. M. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 548-554). — Perfectionnement du travail de Oliphant, Kempton et Lord Rutherford sur le même sujet (*Proc. roy. Soc.*, 1935, A **149**, 406; cf. 1935, 312 **C. P.**). L'énergie des particules α de désintégration est mesurée par la pression d'air qui arrête ces particules sur une distance donnée. Le plus grand soin est apporté, tant à la construction de l'appareil (cibles minces, fenêtres de collodion, etc.) qu'à la discussion des erreurs possibles. On trouve pour les énergies dégagées, $Q = 17{,}28 \pm 0{,}03$ MéV. dans la réaction en ^{7}Li, $Q = 22{,}20 \pm 0{,}04$ MéV. dans la réaction en ^{6}Li. A partir des valeurs les plus probables des masses de ^{2}H, ^{2}D et ^{4}He, les masses de ^{6}Li et ^{7}Li sont précisées :

$$^6Li = 6{,}01682 \pm 0{,}00011$$

$$^7Si = 7{,}01814 \pm 0{,}00009$$

Cette nouvelle valeur de ^{6}Li permet à son tour, connaissant les énergies dégagées dans les réactions $^9Gl(p,\alpha)^6Li$ et $^9Gl(p,d)^8Gl$, de calculer les masses de ^{9}Gl et ^{8}Gl.
L. CARTAN.

La production de ^{8}Li par bombardement neutronique du bore; Lawrance A. M. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 304-308). — B a été bombardé avec une source intense de neutrons provenant de Li + D (60 à 125 μA à 800 kV.). Les particules produites ont été mesurées avec une chambre à F_3B, un amplificateur et oscillographe. La période de l'activité a été trouvée $T = 0{,}89$ sec., période connue pour ^{8}Li. La réaction est donc $^{11}B + ^1n = ^8Li + ^4He$. Le bilan de masse montre que le processus ne peut avoir lieu qu'avec des neutrons ayant une énergie supérieure à $6{,}2.10^{-6}$ éV. En effet, aucune activité n'a été observée avec les neutrons de 4,5 MéV. provenant de Gl + D. La courbe de répartition de parcours des rayons α émis par ^{8}Li présente un maximum à 6 mm. environ.
M. HAÏSSINSKY.

Etude sur les protons du calcium soumis à un bombardement deutonique; Davidson W. L. Jr (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1061). — OCa bombardé avec des deutons de 3,1 MéV. donne, en dehors des protons de 27 cm. de parcours, provenant de la réaction O(*d*,*p*), un groupe intense de 66 cm. attribué à la réaction : $^{40}Ca + ^2H \rightarrow ^{41}Ca + ^1H$. Comme il est peu probable que ^{41}Ca soit stable, l'auteur suppose que ^{41}Ca pourrait se transformer en ^{41}K par capture d'électrons *K*.
M. HAÏSSINSKY.

Isomères nucléaires du strontium radioactif; Stewart D. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 674). — Les 2 isomères ^{89}Sr, de 3 h. et de 55 j., émettent des électrons négatifs en se transformant en ^{89}Y stable. L'activité β de 3 h. est accompagné d'un rayonnement γ complexe contenant d'après les mesures des électrons de recul avec une chambre à détente, au moins 2 raies de 0,55 et 1,1 MéV. L'état métastable est donc de 3 h.
M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité induite dans le strontium et l'yttrium. Isomérisme nucléaire du strontium; Stewart D. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 629-631). — Par un bombardement intense de Sr avec des deutons de 7 MéV., l'auteur a observé la formation de 3 Rd-Y dont les périodes sont 20,14 et 82 h. La première est attribuée à ^{88}Y, les deux autres soit à ^{85}Y et ^{87}Y soit à des isomères de l'un de ceux-ci. Les activités de 55 j. et 3 h. formées dans Sr sous l'action de protons ou de neutrons sont attribuées aux isomères ^{89}Sr. La limite supérieure du spectre β de la 1re activité est de 1,5 MéV, de l'autre 0,6 MéV ; cette dernière est accompagnée en outre d'un rayonnement γ ayant 2 composantes de 0,55 et 1,10. MéV.
M. HAÏSSINSKY.

L'existence de ^{29}Al radioactif; Henderson W. J. et Doran R. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 123). — Le bombardement de Mg très pur avec un courant de particules α de 16 MéV conduit à une activité qui peut être entièrement expliquée par les deux périodes de 2,3 et 6,7 min. (^{28}Al et ^{22}Si). Une 3e activité de 11 min. qui a été observée antérieurement et attribuée à la réaction $^{26}Mg(\alpha,p)^{29}Al$ provient donc d'une impureté, probablement de Ca.
M. HAÏSSINSKY.

Etudes sur les neutrons des réactions p-n avec le lithium et le glucinium; Hill J. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1117). — Etude des rendements neutroniques sur Li et Gl bombardés avec deutons de 4,4 MéV et protons de 6,7 MéV à l'aide d'un indicateur d'Ag. Les rendements pour les réactions $Li + d$, $Gl + d$, $Li + p$ et $Gl + p$ sont dans les rapports 1 : 1 : 1,8 : 1,9. Les neutrons de la réaction $^7Li(p,n)^7Gl$ ont une limite supérieure très nette et égale à la différence entre l'énergie des protons bombardants et le seuil (2,0 MéV). Ils peuvent donc être utilisés pour la détermination des seuils de réactions du type (*n-p*) ou (*n-α*).
M. HAÏSSINSKY.

Etude de la radioactivité de ^{7}Gl; Hill J. E. et Valley G. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 678). — ^{7}Gl de 43 j. est formé par bombardement de Li avec des protons de 6.5 MéV. Le seuil de la réaction $^7Li(p,n)^7Gl$ est à 1,75 MéV, ce qui implique un excès de masse $^7Gl-^7Li$ de 1,0 MéV.
M. HAÏSSINSKY.

Les fonctions d'excitation des neutrons du glucinium et du bore par les rayons α de ThC'; Funfer E. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 147-152). — L'auteur a mesuré, à l'aide d'un appareil déjà décrit (*ibid.*, 1938, **32**, 313; cf. 1939, **53 C. P.**) le rendement neutronique de Gl bombardé par les rayons α de ThC' en fonction du parcours de ceux-ci. Il a constaté la présence de non moins de 22 résonances assez étroites, la largeur ne dépassant pas 70 kV. La distance moyenne entre les niveaux est 190 kV, mais elle décroît généralement avec l'énergie d'excitation. Un résultat analogue a été trouvé avec le bore : nombreuses résonances étroites, distance moyenne de 220 kV.
M. HAÏSSINSKY.

Désintégration électronique du glucinium; Collins G. B., Waldman B. et Polye W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1123). — La courbe d'excitation pour la désintégration de Gl par électrons présente une montée très rapide. Sa forme est compatible avec l'hypothèse admettant que la section efficace du processus est proportionnelle au carré de l'excès de l'énergie électronique relativement au seuil. La section efficace pour des électrons de 1,72 MéV est 10^{-30} cm². Le seuil pour la photodésintégration du Gl est identique à celui de l'électrodésintégration (1,67 MéV).
M. HAÏSSINSKY.

Désintégration du glucinium par électrons; Collins G. B., Waldman B. et Guth E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 876-880). — Gl a été bombardé avec des électrons ayant une énergie supérieure au seuil photo-nucléaire de Gl et produits dans un générateur van der Graaff. La réaction, prévue théoriquement : $^9Gl + e \rightarrow ^8Gl +$

$n+e$ a été observée et mesurée quantitativement par l'activité induite en Ag par les neutrons issus de la réaction. La courbe d'excitation donne pour le seuil du processus la valeur 1,63 MéV et pour la section efficace, sous 1,73 MéV, 10^{-31} cm². Le seuil d'excitation pour la photo-désintégration par des rayons X à spectre continu, est le même que pour la désintégration par électrons. M. HAÏSSINSKY.

Une détermination précise de l'énergie libérée dans la production du deutérium par le glucinium sous bombardement protonique; SKAGGS L. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 24-29). — L'énergie des deutons produits dans la réaction $^{9}Gl + ^{1}H \rightarrow ^{8}Gl + ^{2}H$ a été déterminée par déviation électrostatique à l'aide d'un dispositif déjà décrit. L'énergie des protons bombardants était de 258, 262 et 315 ékV. On a trouvé ainsi pour l'énergie libérée, lors de la réaction indiquée, la valeur 557 ékV. Ce résultat combiné avec d'autres données nucléaires, en particulier, sur la réaction $^{6}Li(d,\alpha)^{4}He$ permettent de conclure, l'exactitude de ces dernières étant admise, que le noyau ^{8}Gl est stable, relativement à une dissociation en 2 particules α, de 174 ékV. Le seuil de la désintégration de ^{9}Gl par les rayons γ est de 1,62 MéV. M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité induite produite par bombardement de l'aluminium avec des protons; KUERTI G. et VAN VOORHIS S. N. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 614). — On avait signalé la formation de ^{27}Si (6,5 min., positogène) dans les réactions $^{24}Mg + \alpha$ et $^{27}Si + n$. Les essais tentés pour produire le même corps par bombardement d'Al avec des protons ont échoué bien que l'énergie de ceux-ci soit suffisante pour provoquer la réaction. On a observé par contre une activité de 3,7 sec., le seuil de la réaction étant 6,1 MéV environ. Les auteurs pensent que le corps produit est ^{27}Si à l'état fondamental, dont la masse serait alors 26,9956. L'activité de 6,5 min. reste donc inexpliquée, car la formation d'un isomère dans un état d'excitation bien plus élevée que l'énergie des protons utilisés (6,8 MéV) paraît improbable, à moins que les particules émises soient des électrons (et non des positons), l'activité serait due alors à ^{29}Al produit dans les réactions : $^{26}Mg(\alpha, p)^{29}Al$ et $^{29}Si(n, p)^{29}Al$. M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité naturelle du lutécium; LIBBY W. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 21-26). — Les essais chimiques effectués par l'auteur confirment que la radioactivité de Lu est bien due à cet élément et non à une impureté. L'activité est provoquée par des électrons chargés négativement. D'après les mesures d'absorption et de déviation magnétique la limite supérieure du spectre β est 215 ékV. La période, déterminée par numération directe des particules émises, est $2{,}9.10^{12}$ ans pour Lu élément ou $6{,}3.10^{10}$ pour ^{176}Lu, qui est probablement l'isotope actif. M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité induite dans l'europium; FAJANS K. et STEWART D. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 625-628). — Les auteurs ont utilisé la possibilité de séparer chimiquement Eu d'autres terres rares en le réduisant à l'état bivalent afin d'étudier soigneusement les produits de sa transformation sous l'action de neutrons lents et de deutons de 7 MéV. Dans le premier cas il se produit 2 activités dont l'une a une période de 9,4 h., émet des électrons avec une limite supérieure de 1,83 MéV ; l'autre n'a pas décru pratiquement au cours de 6 mois d'observation et a un spectre β dont la limite supérieure est de 1,0 MéV. Des transformations par capture K se produisent également dans les 2 cas. La 1re activité étant due à ^{152}Eu, la 2e est attribuée à ^{54}Eu. Par bombardement deutonique on observe l'activité de 9,4 h. et deux autres de 12,4 et de 105 min., données par des isomères de masses 152 et 159. M. HAÏSSINSKY.

Comparaison du rayonnement des isotopes radioactifs des terres rares formés dans l'uranium et le thorium; CURIE Mme I. et TSIEN SAN-TSIANG (*J. Phys.*, 1939, **10**, 495-496). — On fait, au moyen de l'appareil à détente de Wilson, le spectre de rayons β des radio-éléments de période 3,5 h. semblables au lanthane, extraits de l'uranium ou du thorium irradié par les neutrons. Dans les limites d'erreurs expérimentales, ces spectres sont identiques, de sorte qu'il s'agit probablement du même produit de sission dans les deux cas. La limite supérieure d'énergie est au moins de 3,6 MéV, et atteint peut-être 4 MéV. M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité induite dans le cadmium et l'indium; CORK J. M. et LAWSON J. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136 et **56**, 291-294). — La nature des corps radioactifs produits par bombardement de Cd et In, leurs périodes et la nature de leurs radiations ont été étudiées par les méthodes habituelles. On a reconnu l'existence de 3 isotopes de Cd, tous les trois émetteurs électroniques, dont les périodes sont 3,75 h., 56 h. et 40 j. In a 8 isotopes actifs : ^{111}In de 20 min., ^{112}In de 72 sec., 2 isomères ^{116}In de 13 sec. et 54 min., ^{114}In de 56 j. ^{113}In de 65 h., ^{115}In de 4,5 h. et ^{117}In de 2,1 h. Cd bombardé par deutons produit ^{115}Cd ayant la période de 56 h. et donnant à son tour ^{115}In de 4,5 h. Une autre réaction en chaîne se produit en même temps : ^{117}Cd (3,75 h.) $\rightarrow$ ^{117}In (2,1 h.). L'activité de ^{115}In (4,5 h.) est constituée par une émission γ convertie en 2 groupes électroniques monochromatiques, mais elle est accompagnée d'une autre activité de plusieurs jours dont la nature n'a pas été identifiée. L'activité de 65 j. est uniquement constituée par des électrons provenant de conversion interne de rayons γ. M. HAÏSSINSKY.

Excitation nucléaire de l'indium par des particules α; LARK-HOROVITZ K., RISSER J. R. et SMITH R. N. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 878). — En exposant In à l'action de particules α de 16 MéV (0,03 μA), les auteurs ont observé la formation de l'activité de 4,1 h. qu'on peut exciter, comme l'on sait, par rayons X, neutrons ou protons. Si l'on expose deux couches d'In au faisceau excitant, seule la couche directement exposée est activée, ce qui exclurait l'action des rayons X ou des neutrons et montrerait que l'activité est produite par les rayons α. On a constaté, en outre, la formation de faibles activités de 0,5 j. et de 1 h. et une activité positonique de 5 min. qui est entraînée par un précipité de Sb + Sn. M. HAÏSSINSKY.

Activation protonique de l'indium et du cadmium; BARNES S. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 414-415). — Le bombardement protonique d'In conduit à la formation de 2 activités seulement : $^{115}In^{*}$ excité (4,1 h., γ de 0,34 MéV) et ^{113}Sn (100 j. avec décroissance par capture *K*). Un Rd-In de 105 min. peut être obtenu à partir de ^{113}Sn par décroissance de celui-ci et par bombardement protonique de Cd ; il s'agirait d'un état excité de ^{113}In se transformant en ^{113}In stable avec émission de rayons γ de 0,39 MéV. L'activation protonique de Cd conduit à la formation de plusieurs autres, Rd-In, dont la nature est plus ou moins établie : ^{111}In, 20 min. (+) ; ^{114}In, 48 j. (—) ; ^{116}In, 54 min. (—) ^{110}In (?), 65 min. (+) et deux isomères ^{112}In de 72 s. et 2,7 j. (—). M. HAÏSSINSKY.

Excitation nucléaire de l'indium par rayons X; WALDMAN B., COLLINS G. B., STUBBLEFIELD E. M. et

Goldhaber M. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1129). — Les auteurs ont obtenu la courbe de rendement de l'excitation par rayons X de ^{115}In en mesurant l'activité de celui-ci en fonction de l'énergie des électrons produisant les rayons X. Cette courbe présente un seuil à 1,2 MéV et un point d'inflexion de 1,55 MéV correspondant à un deuxième niveau « d'activation ». M. HAÏSSINSKY.

Capture d'électrons K, isomérisme nucléaire et activités de longues périodes du titane et du scandium ; Walke E., Williams E. J. et Evans G. R. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **171**, 360-382). — Ti et Sc ont été bombardés par des sources deutoniques d'énergie élevée ; Ti, en outre, par des rayons α de 11 MéV. Les radiations émises et les périodes ont été étudiées à l'aide de compteurs et d'une chambre à détente. L'activation de Ti par deutons conduit à la formation d'un isotope de V ayant la période de 600 ± 50 j. et se transformant par capture d'électrons *K* en Ti. La masse de l'isotope actif de V est probablement 47. La détermination du rapport des intensités de la capture *K* et de l'émission positonique, dans le cas de ^{48}V, conduit à une valeur voisine de 0,4 qui est en accord satisfaisant avec la théorie du spectre β de Fermi. Le noyau instable ^{46}Sc résultant du bombardement deutonique de Sc décroît soit par émission électronique soit par capture *K* avec formation de ^{46}Ca stable. La période de ^{46}Sc est de 85 j. ; la limite supérieure du spectre électronique est 0,26 MéV. La décroissance est accompagnée d'une émission de rayons γ de 0,95 MéV. ^{51}Ti provenant du processus ^{50}Ti + D existerait sous forme de 2 isomères : ^{51}Ti de 2,8 min. déjà connu et ^{51}Ti de 72 j. émettant des électrons dont l'énergie maximum est 0,36 MéV. Il en résulterait un noyau excité ^{51}V ayant un excès énergétique de 1,0 MéV environ.
M. HAÏSSINSKY.

Fonction d'excitation du fer par deutons d'énergie élevée ; Cork J. M. et Curtis B. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1264). — Les auteurs ont mesuré le rendement de la réaction ^{54}Fe(d,n)^{55}Co en fonction de l'énergie des deutons jusqu'à 9 MéV environ. On constate un effet de saturation vers 7 MéV : à partir de cette énergie le rendement n'augmente plus avec le voltage. La théorie (Konopinski et Bethe) prévoit un tel effet vers 10 ou 12 Mév. M. HAÏSSINSKY.

Fer radioactif à vie longue ; Livingood J. J. et Seaborg G. T. (*Phys. Rev.*, **55**, 1268). — L'activation deutonique de Fe conduit à la formation, en dehors des activités de 9 min. et de 47 j., déjà connues, de ^{55}Fe, dont la période est évaluée à plusieurs années. La présence d'un rayonnement nous fait prévoir l'existence d'un rayonnement γ de conversion interne.
M. HAÏSSINSKY.

Riadiations du radiomanganèse ; Dunworth J. V. (*Nature*, 1939, **143**, 1065). — L'auteur étudie les radiations du radiomanganèse ^{56}Mn en utilisant la méthode des coïncidences. Les mesures de coïncidences β-γ et γ-γ, accompagnées de mesures d'absorption β avec un seul compteur permettent de suggérer un schéma de niveaux cohérent. On a pu prévoir ainsi l'émission d'une autre radiation γ de 600 kéV de grande intensité, et sa présence dans le spectre de ^{56}Mn a été confirmée par A. G. Ward au moyen d'une chambre à ionisation sous pression. L. BRÜNINGHAUS.

Activité induite par protons dans le manganèse ; Hemmendinger A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 604). — La réaction ^{52}Cr(p,n)^{52}Mn, produite avec des protons de 6,6 MéV, conduit à la formation de deux isomères positogènes de 21,3 min. et 7,4 (± 1,0) j. L'énergie maxima des positons est respectivement de 2,2 et 0,77 MéV. Les rayons γ accompagnant les positons de 21 min. ont une énergie de 1,2 MéV ; ceux de la 2e réaction 1,0 MéV. L'intensité γ est dans le dernier cas 10 fois plus intense. L'isomère de 21 min. émet 2 quanta γ par positon.
M. HAÏSSINSKY.

Nouvelles périodes d'étain radioactif ; Livingood J. J. et Seaborg G. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 667). — Le précipité de Sn préparé par bombardement de Sn avec des deutons de 5 MéV présente une activité électronique qui décroît avec les périodes de 9 min., 40 min., 26 h., 10 j., 70 j. et 400 j. (valeur minima). Toutes ces périodes ont été observées, sauf les très longues, également après irradiation de Sn avec des neutrons lents. La période de 9 min. ne se produit pas avec les neutrons rapides de Li + D ; elle serait donc attribuable à ^{125}Sn, formé par capture neutronique de ^{124}Sn. La période de 70 j., observée également par irradiation de Cd avec des α de 16 MéV, pourrait être due à ^{113}Sn. Le précipité de Sn obtenu après cette irradiation de Cd présente en outre des activités de 25 min., 3 h. et 13 j., dont l'attribution n'est pas encore éclaircie.
M. HAÏSSINSKY.

Tellure radioactif ; nouvelles préparation et séparation des isomères ; Seaborg G. T., Livingood J. J. et Kennedy J. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 794). — Par bombardement deutonique et neutronique de Te, deutonique et protonique de Sb et par bombardement avec neutrons rapides de I_2, les auteurs ont obtenu 7 isotopes radioactifs de Te identifiés chimiquement. On trouve parmi ceux-ci 3 paires d'isomères qu'on peut séparer chimiquement par la méthode de Segré (*ibid.*, p. 521). Dans les 3 cas, l'isomère à vie courte provient de l'isomère à vie longue. Les isomères ^{127}Te de 90 j. et 10 h. se produisent en bombardant I_2 avec les neutrons de Li + D. 2 isomères ^{131}Te de 1,2 j. et 25 min., se forment par bombardement deutonique de Te, qui donne également deux ^{129}Te de 30 j. et 70 min. L'activation de Sb avec les deutons de 8 MéV fournit, enfin, ^{121}Te de 120 j. Ce corps émet des électrons très mous résultant probablement de la conversion interne des rayons γ qui suivent la capture d'électrons K de Rd-Te avec formation de ^{121}Sb stable.
M. HAÏSSINSKY.

Radioactivité induite dans le molybdène par protons rapides ; Ewing D., Perry T. et Mc Creary R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136). — Mo bombardé avec des protons de 6,5 MéV fournit deux activités de 53 min. et 110 h. Les spectres β associés ont des limites supérieures de 2,3 et 0,6 MéV et sont accompagnés de rayons γ. L'activité de 110 h. est due à l'élément 43.
M. HAÏSSINSKY.

Isomérisme nucléaire de l'élément 43 ; Seaborg G. T. et Segré E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 808-814). — Le molybdène irradié par neutrons ou par deutons donne une activité (vie moyenne 67 heures) attribuable à ^{99}Mo ou à ^{101}Mo avec émission d'électrons négatifs. L'élément produit à la suite de cette désintégration doit être un isotope de l'élément 43. Si l'on sépare l'élément 43 du molybdène radioactif on trouve une activité de 6,6 heures. Les particules émises sont encore des électrons négatifs et leur courbe d'absorption ne correspond pas à celle d'un spectre continu. La spectrographie magnétique montre en effet qu'il s'agit de deux raies de 116 et 133 ékV ; des mesures d'absorption des rayons X émis à la suite de cette émission indiquent que les raies électroniques sont attribuables à l'élément 43. La période de 6,6 heures est donc due à un isomère de l'élément 43, qui passe à l'état stable avec émission d'un quantum de 180 ékV environ, fortement converti. Il y a un électron de conversion sur 8 électrons de désintégration de molybdène de 67 heures, c'est-à-dire sur 8 atomes 43 formés ; il faut supposer que la plupart des atomes 43 sont formés à l'état stable plutôt que d'admettre que le coefficient de conversion est de beaucoup inférieur à l'unité. Les auteurs décrivent enfin l'identification chimique de l'activité de 6,6 heures

et font allusion à d'autres activités nouvelles de l'élément 43. S. DE BENEDETTI.

La désintégration des isomères de ^{106}Ag ; ENNS T. (*Phys. Rev.*, 1939, **54**, 1118). — Les deux isomères ^{106}Ag sont obtenus par bombardement d'Ag avec les protons d'énergie élevée : $^{106}Pd + p \rightarrow {}^{106}Ag + n$. L'un des isomères, ayant 25 min. de période, donne par émission positonique ^{106}Pd. Seuil d'excitation 3,8 MéV. L'autre isomère se transforme en ^{106}Pd par capture K ; période 8 j. ; seuil 3,9 MéV ; rayonnement γ. M. HAÏSSINSKY.

Bombardement de l'argent par des deutons; KRISHNAN R. S., GANT D. H. T. et FEATHER N. (*Nature*, 1939, **144**, 547). — Krishnan et Gant bombardent de l'argent avec les deutérons venant d'un cyclotron. Ils obtiennent une activité électronique négative de période égale à 2,4 min. On a opéré la séparation chimique de l'argent irradié en fractions argent et cadmium. La fraction cadmium contient un corps de période égale à 6,8 heures, avec émission d'électrons négatifs mous, due peut-être à un isotope du cadmium ; la fraction argent contient un corps de période égale à 26 minutes, émettant des positons. Feather confirme quelques-uns des résultats des précédents auteurs, en faisant usage de la méthode d'absorption critique.
L. BRÜNINGHAUS.

Radioactivités produites par le bombardement protonique du palladium; ENNS T. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 872-876). — Pd bombardé par des protons accélérés fournit 6 Rd-Ag : ^{108}Ag, 2,3 min., électrons ; ^{106}Ag, 25 min. positons ; ^{106} Ag, 8 j. électrons et γ ; ^{102}Ag, 16,3 min. positons ; ^{104}Ag, 73 min. positons et ^{105}Ag, 45 j. capture K. Les courbes d'excitation ont été étudiées pour les isomères de 25 min. et 8 j. Leurs seuils sont respectivement 3,8 et 3,9 MéV ; l'activité de 8 j. correspond donc à un état d'excitation plus élevé que celle de 25 min. et elle décroît probablement par capture K en se transformant en ^{106}Pd stable. La section efficace du processus *p-n* est pour la période de 25 min. de 30 à 40 fois plus grande que pour l'isomère de 8 j. L'activité de 45 j. est accompagnée de 4 rayons γ de 0,29 ; 0,42 ; 0,50 et 0,69 MéV. M. HAÏSSINSKY.

Mesures microcalorimétriques de l'énergie moyenne de désintégration du radium E ; LECOIN M. et ZLOTOWSKI I. (*Nature*, 1939, **144**, 440-441). — Les auteurs mesurent très soigneusement avec un microcalorimètre adiabatique l'énergie moyenne de désintégration du radium *E*. Ils obtiennent la valeur 320.000 $\pm$ 5.000 eV, et la limite inférieure est régardée comme très près de la valeur la plus probable.
L. BRÜNINGHAUS.

La rupture du protactinium (élément 91); GROSSE A. v., BOOTH E. T. et DUNNING J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 382). — 0,06 mg. de Pa ont été déposés sur une électrode d'une chambre d'ionisation et bombardés avec des neutrons de $^{9}Gl + {}^{1}H$, Rn + Ge, Ra + Gl, D + D et avec des neutrons thermiques. Ces derniers, ainsi que les photo-neutrons de Ra + Gl sont sans action sur Pa ; par contre, les neutrons d'énergie supérieure à 1 MéV environ provoquent la rupture nucléaire dont l'intensité est de 30 à 40 fois plus importante qu'avec Th. Parmi les produits de rupture on a identifié chimiquement Rd-Rb de 18 min. et Rd-Cs de 30 min., corps qui se forment, comme l'on sait, également dans les ruptures nucléaires de Th et U. M. HAÏSSINSKY.

La rupture nucléaire du protactinium ; BOHR N. et WHEELER J. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1065). — Les auteurs montrent que les observations de Grosse, Booth et Dunning sur la possibilité de provoquer la rupture nucléaire de Pa par des neutrons d'énergie inférieure à 2 MéV, mais non par neutrons thermiques, sont conformes à la théorie des auteurs (*ibid.*, p. 426). Celle-ci prévoit en effet que la rupture de Pa doit s'effectuer plus facilement que celle de Th, mais plus difficilement que celle d'U. M. HAÏSSINSKY.

Une détermination des périodes du radium C et du thorium C′, avec une note sur les retards d'un compteur de Geiger; DUNWORTH J. V. (*Nature*, 1939, **144**, 152-153). — L'auteur a construit un compteur à coïncidence avec pouvoir séparateur (en durée) variable, pour la détermination des très petites périodes radioactives. La méthode a fourni les valeurs $1,5.10^{-4}$ s. et 3.10^{-7} s., respectivement pour les périodes du radium C′ et du thorium C′. On a obtenu aussi des renseignements concernant les retards qui se produisent dans un compteur de Geiger entre la production de l'ionisation primaire dans le compteur et l'apparition d'une chute de potentiel appréciable à travers le compteur. L. BRÜNINGHAUS.

Les périodes de l'actinium B, de l'actinium C″ et de l'uranium X_1 ; SARGENT B. W. (*Canadian J. Research*, 1939, **17**, 103-105). — Les périodes des 3 corps ont été déterminées en mesurant les ionisations produites par les rayons β dans une chambre à CO_2 avec un électromètre Compton. Valeurs trouvées : AcB 36,1 $\pm$ 0,2 min. ; AcC″ 4,76 $\pm$ 0,02 m. ; UX_1 24,1 $\pm$ 0,2 j.
M. HAÏSSINSKY.

L'élément 87 : AcK dérivé de l'actinium; PEREY M[lle] M. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 435-438). — Formation d'un nouvel élément radioactif naturel : Ac *K* de période 21 m. émetteur de rayonnement β, de numéro atomique 87, produit par émission α de l'actinium. Le rapport d'embranchement de l actinium serait de l'ordre de 99 0/0 se désintégrant par le processus connu β et 1 0/0 par désintégration α.

Sur le rayonnement du radioélément AcK ; PEREY M[lle] M. et LECOIN M. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 439-440). — Etude avec la chambre à détente de Wilson du rayonnement émis par le nouveau radioélément Ac*K*. Le spectre continu β que l'on a déterminé est très différent des spectres Ac*B* et Ac*C″* déterminés au cours d'autres expériences. Sur le diagramme de Sargent ($\log E_m$ en fonction de $\log \lambda$) le point correspondant à ce nouveau radioélément se trouve sur la première droite correspondant à une transition permise. L'existence d'un certain nombre de positons d'assez grande énergie semble indiquer l'existence d'un rayonnement γ intense, d'énergie supérieure à 3 MéV.

Nouvelles recherches sur l'élément 93 naturel ; HULUBEI H. et CAUCHOIS M[lle] Y. (*C. R.*, 1939, **209**, 476-478). — Les auteurs ont obtenu à partir de certains minéraux (bifatite de Madagascar, tantalite de la Haute-Vienne) des souches qui présentent une radioactivité α de petit parcours attribuable d'après eux à l'élément 93. Ils proposent pour le nouvel élément le nom de Sequanum. Y. MENAGER.

Méthode d'absorption pour déterminer le parcours des atomes de recul ; WIDDOWSON E. E. et GREGG S. J. (*Nature*, 1939, **143**, 760-761). — Les auteurs ont établi des méthodes pour obtenir les courbes d'absorption et les parcours des atomes de recul résultant de certaines désintégrations α. Ils utilisent des films de stéarate de baryum comme écrans absorbants assez minces. L. BRÜNINGHAUS.

Pouvoir d'arrêt du mica pour les rayons alpha de faible parcours ; RIEZLER W. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 350-353). — On a établi, à l'aide d'une chambre d'ionisation reliée à un électromètre Lindemann, la courbe de Bragg pour des rayons α de Po ayant un

parcours résiduel de 25 à 5 mm. et ayant traversé une feuille de mica de 0,764 mg./cm². M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de rayons α dans l'hélium; DEVONS S. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **172**, 559-567). — La diffusion de rayons α dans He a été étudiée pour les angles de 27° et 38°,5 et des énergies allant jusqu'à 8,5 MéV (sources RaC et ThC) Les résultats obtenus sont interprétés en admettant l'existence d'un noyau composé $^{8}Gl(^{4}He + \alpha)$ excité ayant un spin 2 et un excès de 3,3 MéV relativement à l'état fondamental.
M. HAÏSSINSKY.

Ionisation et parcours de rayons α dans l'hexafluorure de soufre; RIEZLER W. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 354-358). — Le parcours des rayons α de Po dans F_6S a été trouvé égal à 9,9 mm., d'où un pouvoir d'arrêt de 3,91. L'ionisation moyenne produite par les rayons α de 3 MéV est 1,08 (référée à celle dans l'air = 1,00).
M. HAÏSSINSKY.

Pouvoir d'arrêt et pouvoir d'ionisation par les rayons α dans les gaz; SCHMIEDER K. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 445). — L'auteur a mesuré le parcours et le nombre total d'ions produits par les rayons α et du Po dans les gaz : air, N_2, O_2, NO, NO_2, N_2O, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, Ne, A et Kr et dans les mélanges : $N_2 + O_2$, $N_2 + 2\,O_2$ et $2\,N_2 + O_2$. Pour les gaz NO, NO_2 et N_2O l'auteur a relevé des écarts à la loi de l'additivité. Il a en outre constaté que le pouvoir d'arrêt est essentiellement déterminé par le nombre de chocs sur le parcours unité, c'est-à-dire par la section moléculaire des gaz. T. KAHAN.

Etude du rythme des émissions de particules alpha du polonium; BRENET J. (*J. Phys.*, 1939, **10**, 507-512). — Six enregistrements automatiques de particules alpha du polonium (obtenus dans des conditions expérimentales différentes) ont été étudiés du point de vue du déroulement dans *le temps* des émissions alpha. Trois méthodes ont été appliquées : 1° étude de la variation de l'intervalle moyen t_0 entre les émissions en fonction du temps ; 2° détermination de la période, par un procédé général concernant les phénomènes à caractère périodique ; 3° méthode de covariation : calcul de l'indice de Fechner-March. Ces trois méthodes ont permis de mettre en évidence une tendance à la périodicité dans le temps pour les émissions alpha et de déterminer la période des oscillations. Enfin on donne deux interprétations possibles des phénomènes d'oscillation, et leur rapport avec la constante de désintégration.

Nouvelles expériences sur le recul du noyau par émission β; CRANE H. R. et HALPERN J. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 232-237). — Du radiochlore, sous forme de C_2H_5Cl gazeux à température ordinaire, était introduit dans un appareil de Wilson. La courbure des trajectoires β permettait de connaître leurs quantités de mouvement, tandis qu'on pouvait évaluer la quantité de mouvement de recul du noyau d'après le nombre de gouttelettes qu'il produisait. Le fait que, dans certains cas, on a observé le même nombre de gouttelettes dues au noyau de recul pour des valeurs très différentes de l'énergie du rayon β, paraît être une preuve de la non conservation de la quantité de mouvement dans le système noyau-électron de désintégration ; pour expliquer ce fait il faut supposer l'émission d'une troisième particule : le neutrino. D'après les données expérimentales, les auteurs évaluent l'angle compris entre les directions d'émission de l'électron et du neutrino et ils en déduisent des résultats qui s'accordent mieux avec la théorie de Fermi qu'avec celle de Konopinsky et Uhlenbeck. Ils recherchent enfin le mécanisme de la condensation des gouttelettes sur la trajectoire de l'atome de recul et ils trouvent que celle-ci peut être due, non seulement à l'ionisation mais aussi à la dissociation des molécules. Certaines molécules ont le pouvoir de condenser le brouillard ; des traces minimes de vapeurs de NO_3H, par exemple, donnent lieu à d'épais nuages à chaque détente. S. DE BENEDETTI.

Sur l'interprétation des données de la désintégration β; ALICHANIAN A. I. et BERESTETZKY V. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 978). — Bethe, Hoyle et Peierls ont proposé récemment, pour expliquer les difficultés actuelles concernant les spectres β, d'admettre que ceux-ci sont complexes et constitués par plusieurs spectres élémentaires dont chacun suit la théorie de Fermi. Les auteurs montrent que cette hypothèse se heurte également à des graves difficultés : 1° Certains spectres β, comme ceux de ^{30}P et de Ra*E* sont élémentaires, puisqu'ils ne sont pas accompagnés d'émission γ notable et ils sont pourtant en contradiction avec la théorie de Fermi. 2° Malgré la présence d'un rayonnement γ, le spectre β de Th*C''* est simple puisque l'énergie d'excitation du noyau produit est toujours la même, et en désaccord avec la théorie de Fermi. 3° Les données expérimentales sur les niveaux nucléaires que les auteurs de la dite hypothèse utilisent pour étayer celle-ci ne sont pas suffisamment précises.
M. HAÏSSINSKY.

Evaluation des limites supérieures d'énergie β au moyen de simples données d'absorption; RAJAM J. B. R., CAPRON P. C. et DE HEMPTINNE M. (*Nature*, 1939, **144**, 202-203). — On décrit une méthode de détermination des limites supérieures d'énergie β des radioéléments. Dans ce but, on utilise les données d'absorption ordinaires pour construire les courbes de Fermi et de Konopinski-Uhlenbeck, dont on déduit la limite supérieure par interpolation. On donne les résultats obtenus ainsi pour le radio-rhodium et le radio-argent. L. BRÜNINGHAUS.

Règles de sélection par rayons β et la théorie du méson; SCHÖNBERG M. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 612). — On montre que la théorie de Yukawa conduit à la règle de sélection de Gamow et Teller tant dans le cas où l'on attribue au méson un spin 1 que dans le cas où celui-ci a la valeur 0. M. HAÏSSINSKY.

Un spectromètre de rayons β du type à lentille électronique; WITCHER C., HAGGSTROM E., O'CONOR J. S. et DUNNING J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1135). — Description d'un appareil et de ses avantages.
M. HAÏSSINSKY.

Un spectrographe électronique; HARRIS W. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1135). — Spectrographe magnétique avec un aimant permanent en Armco et Alnico de 4000 œrsteds dans un volume de $15 \times 15 \times 2$ cm. Deux chambres de déviation, dont l'une pour plaques photographiques, l'autre pour compteurs.
M. HAÏSSINSKY.

Spectres β associés avec l'iode; TAPE G. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1135). — La limite supérieure du spectre β de ^{128}I (25 min.) est 2,2 MéV, celle du spectre de Rd-I de 8 j. (Te + *d*) 0,74 MéV. La limite supérieure du spectre β de ^{126}I (produit dans la réaction *n*, 2*n*) est 1,17 MéV. M. HAÏSSINSKY.

Le caractère complexe du spectre β de ^{13}N; LYMAN E. M. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1123). — Le spectre positonique de ^{13}N est constitué par deux composantes dont les limites supérieures sont 1,20 et 0,92 MéV et dont chacun suit approximativement la théorie de Fermi. La différence énergétique est émise sous forme d'un rayonnement γ de 0,28 MéV. Le nombre de ces rayons relatif au nombre des positons est évalué à 0,20. M. HAÏSSINSKY.

Les spectres de rayons β du phosphore, du sodium et du cobalt radioactifs; LAWSON J. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136 et **56**, 131-136). — Une étude sur les spectres β continus de ces trois radio-éléments a été faite à l'aide d'un spectromètre magnétique. Avec des sources de ^{32}P, on a étudié la réflexion des électrons dans différentes substances et on a constaté que les sources elles-mêmes ne donnaient pas lieu à une réflexion sensible. La limite supérieure de l'énergie est de 1,72 MéV. Pour les électrons du ^{24}Na, l'énergie maxima est 1,4 MéV. ^{55}Co émet des positons dont la limite d'énergie est 1,50 MéV; la forme du spectre de ce corps correspond à plusieurs distributions continues superposées, mais une séparation soigneuse de celles-ci n'est pas possible. Les données trouvées pour ^{32}P et pour ^{24}Na s'accordent mieux avec la théorie de Fermi qu'avec celle de Konopinski-Uhlenbeck, surtout pour les plus grandes énergies; toutefois, on observe du côté des faibles énergies des différences qui peuvent être attribuées uniquement à la diffusion. On étudie enfin les électrons émis par l'indium (4,5 heures) obtenu en bombardant le cadmium par des deutons. On trouve deux raies à 308 et à 322 ékV, sans aucune trace de spectre continu. Ces données correspondent à la conversion d'un rayonnement γ de 335,8 ékV dans les couches *K* et *L* de l'indium. S. DE BENEDETTI.

Les spectres des électrons et des positons de l'arsenic radioactif; SCHAEFFER W. et HARTECK P. (*Z. Physik*, 1939, **113**, 287-291). — Le spectre β de ^{76}As se décompose suivant la théorie de Konopinski et Uhlenbeck en deux composantes dont la limite d'énergie est de 3,2 et 1,1 MéV. Les auteurs ont observé aussi l'émission de positons de matérialisation et ils tâchent de déduire, de l'énergie de ceux-ci, l'énergie des rayons γ émis. Se basant sur ces considérations, ils proposent un schéma des niveaux nucléaires du ^{76}Se.

S. DE BENEDETTI.

La radiation β de ^{76}As; WEIL G. L. et BARKAS W. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 485-486). — Les auteurs ont étudié par la méthode de Wilson, le spectre β de ^{76}As; ils trouvent un maximum d'énergie de $2{,}71 \pm 0{,}14$ MéV. La forme du spectre correspond à plusieurs distributions continues superposées. S. DE BENEDETTI.

Le spectre de rayons β du radium E; MARTIN L. H. et TOWNSEND A. A. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **170**, 190-205). — Le but de ce travail est de déterminer les conditions expérimentales susceptibles de modifier *la forme* du spectre, notamment la position du maximum d'intensité. On a utilisé un spectromètre magnétique avec un seul compteur et on a examiné particulièrement les facteurs suivants: absorption des rayons β par la fenêtre du compteur, par le gaz résiduel, etc., diffusion en arrière par la source et diffusion par les parois et les fentes. En tenant compte des corrections nécessaires pour éliminer ces effets, la courbe de répartition donne pour l'énergie moyenne des particules β la valeur de 321 ékV, peu différente des valeurs calorimétriques. Le maximum d'intensité se trouve situé à 1210 gauss-cm. La limite supérieure du spectre serait à 5395 gauss-cm. La répartition du spectre est en désaccord tant avec la théorie de Fermi qu'avec celle de Konopinski et Uhlenbeck. M. HAÏSSINSKY.

Les rayons β et γ de l'actinium et de l'actinium C″; SARGENT B. W. (*Canadian J. Research*, 1939, **17**, 82-102). — Les limites supérieures des spectres β ont été déterminées par la méthode d'absorption et à l'aide d'un électromètre Compton. Les mesures ont été comparées aux courbes d'absorption de Ra*E* et UX_2 en admettant que leurs limites supérieures sont respectivement 1,15 et 2,32 MéV. La relation de Feather pour représenter l'énergie β en fonction du parcours est modifiée et donnée sous la forme $R = 0{,}526\,E - 0{,}094$, relation valable pour $E > 0{,}6$ MéV. Les courbes d'absorption du spectre β d'Ac*B* ont été obtenues en mesurant le rayonnement β du dépôt actif d'An sur des feuilles d'Al et en suivant l'accumulation de l'activité en fonction du temps. D'après les portions initiales de ces courbes de croissance et la courbe d'absorption des rayons β de $AcB + C$ en équilibre, les parcours des rayons β d'Ac*B* et d'Ac*C″* dans Al sont respectivement 0,64 et 0,68 g/cm², ce qui correspond aux énergies maxima de 1,39 et 1,47 MéV. Le rapport des nombres de quanta γ de $AcB + C$ et de particules β d'Ac*B* est évalué à 19/100 (à 50 0/0 près). Le spectre β aurait une deuxième composante, plus molle, dont la limite supérieure est évaluée à 0,5 MéV et le rapport d'intensité à 1 : 7 par rapport à celle de la composante principale. L'existence de deux composantes β d'Ac*B* atténue la difficulté bien connue concernant la position de ce corps en dehors des courbes de Sargent.

M. HAÏSSINSKY.

Spectre β de l'actinium K; PEREY M. et LECOIN M. (*Nature*, 1939, **144**, 326). — Le radioélément actinium *K* récemment découvert dérive de l'actinium ($Z = 89$) par émission d'une particule α, et son numéro atomique est donc 87. Cet élément se comporte chimiquement comme un métal alcalin et sa période est de 21 minutes. Les auteurs étudient le spectre β de ce radioélément et ils en donnent une représentation graphique. Ils signalent avoir observé sur plaques photographiques les trajectoires d'un certain nombre de positons dont les énergies varient entre 400 et 2000 keV. La fréquence d'apparition de ces positons est dix fois plus grande quand on emploie des feuilles de mica au lieu de feuilles d'aluminium pour supporter le produit étudié. Il est ainsi possible que l'actinium *K* émette une intense radiation γ de plus de 3000 keV; les positons observés résulteraient de la matérialisation de ces rayons γ dans le support. L. BRÜNINGHAUS.

Coïncidences entre rayons β et γ dans l'indium et le manganèse; LANGER L. M., MITCHELL A. C. G. et MC DANIEL P. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1123). — On a enregistré, à l'aide de deux compteurs d'un montage ayant un temps de résolution $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ min., les coïncidences β-γ de Rd-In (54 min.) et Rd-Mn (148 min.) produits par neutrons lents. On a établi, en utilisant des absorbants en Al, que le rapport des coïncidences au nombre des rayons β varie avec l'énergie de ceux-ci dans le cas de Rd-Mn mais non dans le cas de Rd-In. Ces résultats indiquent que dans les deux cas l'émission γ est liée, dans le temps, à l'émission β et que le spectre de Rd-Mn possède au moins 2 composantes.

M. HAÏSSINSKY.

Coïncidences entre rayons β et rayons γ de l'indium; LANGER L. M., MITCHELL A. C. G. et MC DANIEL P. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 380-381). — Les coïncidences entre les rayons β et les rayons γ de ^{116}In (54 min.) ont été mesurées avec un appareil dont le pouvoir de séparation était $0{,}56 \cdot 10^{-7}$ min. Le rapport entre le nombre de coïncidences et le nombre de rayons β ne change pas en mettant des écrans sur le trajet de ces rayons; chaque rayon β est accompagné en moyenne par deux rayons γ. Ce résultat est en accord avec la supposition que le spectre de ^{116}In soit simple. La limite supérieure de l'énergie du spectre continu de ce corps, déterminée par la courbe d'absorption correspond à 0,8 MéV. Les électrons d'énergie plus grande, observés par d'autres auteurs, seraient dus à la conversion de rayons γ. S. DE BENEDETTI.

Coïncidences entre les rayons β et γ du manganèse; LANGER L. M., MITCHELL A. C. G. et MC DANIEL P. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 422-425). — Les auteurs ont mesuré, avec deux compteurs et un sélecteur

de coïncidences ayant un pouvoir de résolution de $3{,}4.10^{-7}$ min., les coïncidences entre les rayons β et γ du ^{56}Mn (148 min.). Ce radioélément présente un spectre décomposable en deux spectres simples dont le maximum d'énergie est respectivement de 1,2 et 2,9 MéV, et il émet des rayons γ dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies maxima des deux spectres β. Les auteurs se sont proposé de vérifier par cette expérience que les quanta émis pouvaient être attribués à la transition entre deux états du noyau final ^{56}Fe correspondants aux deux spectres β du ^{56}Mn. Ils ont trouvé que le nombre de coïncidences par rayon β était plus grand quand les rayons β de toutes énergies pouvaient entrer dans un des compteurs, que quand on éliminait avec des écrans la partie la plus molle de ceux-ci. Mais. même avec les électrons les plus énergiques, on observait des coïncidences β-γ ; si tous les électrons étaient absorbés on observait encore des coïncidences dues à l'émission simultanée de deux rayons γ. On peut conclure de ces résultats que ^{56}Fe est formé en deux états excités de la désintégration de ^{56}Mn. Un rayon γ par désintégration est associé avec le groupe β de grande énergie, et environ deux rayons γ par désintégration avec le groupe de faible énergie.

S. DE BENEDETTI.

Les spectres β du ^{27}Mg, ^{62}Cu et des isomères nucléaires du ^{104}Rh ; CRITTENDEN E. C. Jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 709-713). — L'auteur a mesuré, au moyen d'un appareil de Wilson, les spectres β du ^{27}Mg, ^{62}Cu et ^{104}Rh. Il a observé 586 trajectoires du ^{27}Mg dont la distribution énergétique correspondait à une limite supérieure de 48 MéV. Le spectre de ^{62}Cu a une limite supérieure de 2,6 MéV (803 trajectoires observées). Les deux isomères du ^{104}Rh (4,37 minutes et 44 secondes) ont les mêmes spectres β, dont la limite supérieure est de 2,3 MéV. La forme semblable de ces spectres indique que la désintégration de l'isomère de 4,37 minutes s'accomplit totalement par une transition γ à l'état fondamental de ^{104}Rh, suivie par une désintégration β qui produit du ^{104}Pd fondamental.

S. DE BENEDETTI.

Les spectres de rayons β et γ de ^{64}Cu et ^{152}Eu ; TYLER A. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136 et **56**, 125-130). — Etudes effectuées avec un spectromètre magnétique. Les limites supérieures des spectres positonique et électronique, de ^{64}Cu (12,8 h.) sont respectivement 0,659 et 0,578 MéV. Pas d'indication nette sur l'existence d'un rayonnement γ associé. La limite supérieure du spectre β (électronique) de ^{152} Eu est 1,885 MéV de période 9,2 h. En dehors de raies γ déjà signalées, il en existerait plusieurs autres, dont l'une subit une conversion interne.

M. HAÏSSINSKY.

Radiations des substances radioactives ^{198}Au, ^{152}Eu, ^{106}Ag, ^{64}Cu et ^{13}N ; RICHARDSON R. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 609-614). — Recherches faites à l'appareil de Wilson dont les résultats les plus importants sont les suivants. ^{198}Au présente un spectre β continu dont l'énergie maxima est 0,83 MéV, auquel se superpose une raie de conversion interne très intense (coefficient de conversion égal à 0,1), correspondant à un rayon γ de 440 ékV. Le même élément émet des rayons γ de 280 et 440 ékV, dont les intensités sont dans le rapport 1,0/1,2. Des rayons γ de 70 ékV ont été également observés. ^{152}Eu émet des rayons γ de 40, ∾ 350 et 800 ékV. Le spectre β de ^{106} Ag présente une nature complexe et les électrons observés ne sont probablement pas des électrons de désintégration, mais des électrons secondaires produits par les nombreux rayons γ de ce corps ; on observe en particulier un groupe intense de 17 ékV associé au processus de capture de l'électron K. ^{13}N émet une ligne γ d'environ 280 ékV.

S. DE BENEDETTI.

Recherche de particules β émis lors du processus de rupture de l'uranium ; KENNEDY J. W. et SEABORG G. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 877). — Les auteurs ont essayé de mettre en évidence, à l'aide de compteurs en coïncidence, l'émission éventuelle de rayons β très pénétrants par U irradié avec des neutrons lents, lors de la rupture ou immédiatement après celle-ci. Ils concluent de leurs expériences que 90 0/0 au moins des ruptures ne sont pas accompagnées d'émission d'électrons d'énergie supérieure à 1 MéV pendant le temps de résolution du montage de coïncidence (10^{-6} sec.). 1,3 cm. d'Al absorbe tous les électrons émis *après* l'irradiation.

M. HAÏSSINSKY.

Rayons β pénétrants d'uranium activé par neutrons ; BARSHALL H. H., HARRIS N. T., KANNER M. H. et TURNER L. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 989). — Des rayons β rapides émis par U après irradiation avec des neutrons d'une source D-D ont été cherchés à l'aide d'un montage de 2 compteurs en coïncidence et d'absorbants en Al. Les coïncidences de particules ayant une énergie supérieure à 2,9 MéV indiquent la présence de 4 périodes au moins dont les valeurs approximatives sont 0,3 à 0,9, 3 à 4 et 11 à 15 sec. et une période plus longue. Quelques coïncidences ont été enregistrées pour des particules d'énergie supérieure à 4,2 MéV. Le nombre de particules d'énergie supérieure à 3,3 MéV et émises *pendant* l'irradiation est négligeable.

M. HAÏSSINSKY.

Un détecteur portatif de rayons γ ; MARINELLI L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 677). — Montage comprenant un compteur à pointe, une lampe K U 618, un condensateur de 0,01 mf. une résistance de 5 méghoms et une tension de 200 V.

M. HAÏSSINSKY.

Calcul des coefficients de conversion interne ; DANCOFF S. M. et MORRISON P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 122). — Etude théorique de la conversion interne des rayons γ provenant de radioéléments artificiels. Dans la première partie, les auteurs étudient les transitions radiatives de noyaux de masse moyenne (grandes variations de moment cinétique et faible énergie d'excitation. Dans la deuxième partie, ils discutent les règles de sélection pour les divers types de rayonnement nucléaire et leurs limites de validité. La troisième partie est consacrée au choix judicieux des potentiels censés représenter les champs multipolaires. Dans la quatrième partie, on indique une formule non relativiste pour la conversion du rayonnement multipolaire électrique de tout ordre, valable pour $Z < 40$ et kV $\leqslant mc^2$; pour $Z < 30$, les auteurs ont établi une formule relativiste valable pour les grandes énergies photoniques, aussi bien pour les multipôles électriques que magnétiques de tout ordre. Pour $Z > 50$, il faut faire des calculs numériques.

T. KAHAN.

Les rayons γ de conversion interne de plusieurs éléments radioactifs ; VALLEY G. E. et MAC CREARY R. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 863-871). — Les spectres β à raies de faible énergie et provenant de la conversion interne de rayons γ de quelques radio-éléments artificiels ont été étudiés à l'aide d'un spectromètre magnétique permettant un remplacement rapide de la source et de la pellicule photographique. Avec ^{80}Br (4,4 h.) on a identifié 3 raies β correspondant à une conversion K et L_1 de 48,9 ékV et un rayonnement γ de 77,1 ou 25,3 ékV (K et L_2). Les raies de ^{78}Br (6,3 min.) correspondent à la conversion de 2 rayons γ de 45,8 et 107,7 ékV dans les couches K et L_1 de Se. Avec Cd (6,4 h. ^{107}Cd ou ^{109}Cd) on a observé des raies K, L_2 et M_1 provenant de

la conversion de γ de 92,6 ékV et peut-être un rayonnement de dématérialisation de 580 ékV. ^{67}Ga (78 h.) a un rayonnement γ de 97,5 ékV et ^{70}Ga (18,5 min.) un rayonnement de 53,8 et probablement un autre de 117 ékV.

M. HAÏSSINSKY.

Sur la conversion interne des rayons γ et X de RaD ; AMALDI E. et RASETTI F. (*Ricerca Sci.*, 1939, **10**, 111-114). — Les auteurs ont déterminé les longueurs d'onde des radiations électromagnétiques émises par Ra*D* en utilisant la méthode de l'absorption sélective des rayons X par divers éléments. Les mesures ont été effectuées avec un compteur rempli de vapeur de ICH^3 sous 9 cm. de pression : le nombre de photoélectrons produits par les rayons X et γ dans les parois est alors négligeable relativement au nombre produit dans la vapeur elle-même. L'étalonnage du compteur à l'aide d'une source de K et d'un compteur à air a montré que le compteur à ICH_3 n'enregistrait que 40 0/0 des particules produites dans l'air. La longueur d'onde du rayonnement γ nucléaire principal a pour valeur 265 unités X ; une deuxième raie de 290 u. X moins intense a été trouvée. Le rapport d'intensité des 2 raies est 5 : 1. Le nombre total des quanta émis par désintégration est 0,08. Le coefficient de conversion interne global est donc 0,92. La longueur d'onde du rayonnement X provenant de la conversion interne et correspondant à la couche L_1 de l'élément 83 est comprise entre les limites d'absorption X d'As (100 u. X) et de Br (113 u. X). Le rendement de fluorescence de cette radiation est évalué à 0,25. M. HAÏSSINSKY.

L'excitation de rayons γ dans les processus de capture protonique ; CURRAN S. C. et STROTHERS J. E. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **172**, 72-89). — Les auteurs ont étudié, à l'aide de deux compteurs montés en coïncidence, les courbes de rendement des rayons γ, émis par plusieurs éléments légers par bombardement protonique, en fonction de l'énergie des protons incidents entre 0 et 10^6 éV. Aucune émission γ n'est observée, jusqu'à cette dernière énergie, avec D et ^6Li. Avec ^7Li on n'a pas observé de résonance autre que celle à 440 kV, déjà connue. Par contre, de nouveaux pics de résonance ont été enregistrés avec les autres éléments examinés : ^{23}Na : 425, 525, 590, 690, 755 et 875 kV : ^{25}Mg : 180, 410, 480, 575, 825 kV ; ^{26}Mg : 580, 680, 1000 kV ; ^{31}P : 460, 580, 700 et 950 kV ; ^{37}Cl : 650, 800 et 1000 kV. Dans le cas de Mg, on a mesuré les rendements absolus et on a trouvé $3{,}0.10^{-10}$ quanta par proton à 825 kV avec ^{25}Mg. et $2{,}1.10^{-10}$ à 680 kV avec 25 Mg. Les énergies des rayons γ de capture ont été déterminées dans chaque cas par la méthode d'absorption. M. HAÏSSINSKY.

Emission de rayons γ par le fluor bombardé par des protons ; DEE P. I., CURRAN S. C. et STROTHERS J. E. (*Nature*, 1939, **143**, 759-760). — Les auteurs expliquent l'émission de rayons γ ayant une énergie de six millions d'électrons-volts lors du bombardement du fluor (masse 19) avec des protons, par la formation de noyaux d'oxygène excités (masse 16). Il se forme d'abord des noyaux de néon excités (masse 20). et ceux-ci émettent ensuite des particules α de faible énergie, se changeant ainsi en noyaux d'oxygène.

L. BRÜNINGHAUS.

Niveaux d'énergie nucléaire dans ^{10}B ; KRUGER P. G., STALLMANN F. W. et SHOUP W. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 297). — Des photographies nombreuses de trajectoires électroniques ont donné dans une chambre de Wilson 665 électrons Compton d'une feuille mince de mica, et 76 paires d'électrons positifs ou négatifs, formés dans le gaz de la chambre. Ces données indiquent la présence de 51 lignes pour le spectre de rayons γ de ^{10}B. 9 niveaux supposés pour ces lignes les expliquent convenablement et sont en accord avec le spectre de neutrons ^3S, comme état fondamental (énergie de référence O), $^3D_{123} = 0{,}26$, 0,50, 0,61 MéV. $^1S = 1{,}44$ MéV. $^1D = 1{,}93$ MéV, $^{32}D = 2{,}92$ MéV, $^1D = 3{,}64$ MéV et $^3F = 4{,}73$ MéV. J. CAHEN.

Existence apparente d'une radiation très pénétrante du radium et de la source radium + glucinium ; NAHMIAS M. E., HOPWOOD F. L., BANKS T. E., RANN W. H. et GRIMMETT L. G. (*Nature*, 1939, **143**, 1065-1066). — En poursuivant la suggestion d'un travail antérieur relative à l'émission de mésons par la source radium + glucinium, les auteurs trouvent que les effets observés sont dus à des rayons γ excités par des neutrons dans la protection de plomb du compteur de Geiger-Müller. E. BRÜNINGHAUS.

Sur le rayonnement γ de freinage interne du RaE ; STAHEL E. et GUILLISSEN J. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 12-17). — Le rayonnement de freinage interne du Ra*E* a été étudié expérimentalement, et les résultats ont été comparés à la théorie de Knipp-Uhlenbeck. L'accord est excellent aussi bien en ce qui concerne la quantité que la qualité du rayonnement, à condition que l'on fonde les calculs sur la répartition expérimentale du rayonnement β. Par contre, si l'on adopte la théorie de Fermi sur cette répartition, le désaccord est net ;cette dernière conclusion confirme indirectement celle des observateurs du rayonnement β du Ra*E*.

Les rayons γ du radium E ; GRAY J. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 586). — Jauncey avait suggéré que les rayons γ de RaE qui ont été mesurés par l'auteur et Hinds pouvaient provenir d'un processus de « diffusion interne », arrachement d'un électron périphérique par un électron nucléaire avec émission successive des rayons X correspondants. Les mesures d'absorption de ces rayons γ dans Al montrent, cependant, qu'une faible fraction seulement (de l'ordre de 10 0/0) peut être attribuée à la radiation *L* ou *K* de l'élément 83. D'après les mesures de la production de rayons X dans Al par les rayons β de Ra*E*, on devrait penser qu'une grande partie de ceux-ci sont constitués par des électrons lents qui donnent naissance aux rayons γ en question.

M. HAÏSSINSKY.

Spectrographie par diffraction des rayons γ de la famille de l'actinium ; FRILLEY M. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 34-40). — Le spectre des dérivés de l'Ac a été étudié entre 20 et 750 U.X. au moyen d'un spectrographe à cristal tournant. On a obtenu une quarantaine de raies correspondant à des rayonnements γ nucléaires, ou à des rayons X de fluorescence (spectre K) des radio-éléments ou des terres rares actinifères. Les résultats concernant les spectres K sont en accord avec les mesures effectuées sur les rayons X caractéristiques des éléments lourds. Le spectre K le plus intense n'est pas celui de l'élément 83 comme dans les familles du Ra et du Th, c'est celui du 86, émis au cours de la désintégration AcX → An. La comparaison des énergies γ mesurées par diffraction avec les résultats obtenus par analyse des spectres α et β est difficile en raison du grand nombre de radioéléments contenus dans les sources et de la complexité du spectre de chacun. La concordance entre les diverses méthodes est satisfaisante pour les λ inférieures à 175 U,X. Par contre, pour les λ plus élevées, les résultats sont très différents de ceux fournis par les spectres β. Certains rayonnements doivent avoir un coefficient de conversion interne très élevé (comme ceux de 1,415 ékV du Ra*C* et 40 ékV du Th*C*. D'autre part, certaines raies de diffraction intense ne correspondent à aucun rayonnement γ identifié par spectrographie β. On n'a pas observé d'anomalies de cet ordre dans la famille du Ra. A défaut d'autre hypothèse, il semble que les coefficients de conversion interne de ces rayons γ sont exceptionnellement faibles.

Sur les radiations émises par le gadolinium par capture de neutrons lents; AMALDI E. et RASETTI F. (*Ricerca Sci.*, 1939, **10**, 115-118). — Les auteurs ont étudié à l'aide d'un compteur, le rayonnement émis par Gd, irradié par une source Po + Gl, pendant le processus même de la capture. Ils ont observé la présence d'un rayonnement intense et fortement absorbable, probablement de nature électronique. En admettant qu'il s'agit d'une radiation homogène (conversion interne des rayons γ), la courbe d'absorption indique une énergie de 70 kV. Le rapport électrons émis/neutrons capturés est de l'ordre de l'unité. A l'aide de la méthode de la roue tournante on met en évidence que la vie moyenne de Gd pour l'émission de ces électrons lents est inférieure à 10^{-3} sec. M. HAÏSSINSKY.

Les rayons γ de l'ionium; WARD A. G. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 322-326). — L'auteur a utilisé une source de Th + Io à 7 0/0, préparée en 1913 par Chadwick et Russell et débarrassée de tous les éléments n'ayant pas le numéro atomique 90. Les mesures ont été effectuées par la méthode d'absorption avec une chambre d'ionisation à A sous 50 atm. et une lampe électromètre. Deux raies γ ont été identifiées de $68 \pm$ et 190 ± 20 kV. On évalue leur intensité à un quantum par 1000 désintégrations. M. HAÏSSINSKY.

Rayons γ de l'aluminium dus au bombardement protonique; PLAIN G. J., HERB R. G. et WARREN R. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1135). — L'étude est étendue aux rayons γ produits par des protons de 0,45 à 2,59 MéV. La moitié inférieure du spectre γ est constituée par des résonances bien formées. Dans la partie supérieure les résonnances, quoique distinctes, sont trop serrées pour permettre une bonne résolution. Plus de 30 pics de résonance ont été distingués. M. HAÏSSINSKY.

Le rayonnement γ du cobalt radioactif; CURTIS B. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136). — L'énergie des rayons γ de Rd-Co, produit dans la réaction Fe + d, a été mesurée avec une chambre à détente remplie de H_2. En dehors du rayonnement de dématérialisation provenant des positons de Rd-Co de 18 h., on a observé une raie intense de 0,8 et une raie plus faible de 1,2 MéV. Rapports des intensités 1 : 0,5 : 0,1 Au moins 2 autres raies de 0,4 et 0,22 MéV existeraient. M. HAÏSSINSKY.

Rayons γ de l'uranium activé par neutrons; MOUZON J. C., PARK R. D. et RICHARDS J. A. Jr. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 668). — Du nitrate d'uranyle a été enfermé dans une boîte de Pb, entourée de paraffine, placé dans une chambre à détentes se trouvant dans un champ magnétique et bombardé avec des neutrons d'une source D-D. On a trouvé sur 532 clichés 118 trajectoires β d'énergie supérieure à 2,2 MéV et dont la majorité a été produite dans les parois de la chambre. On les considère comme des électrons de recul de rayons γ. Sans U, on a decelé sur 238 clichés, 23 β d'énergie supérieure à 2,2 MéV. Une partie de la différence peut provenir de la capture radioactive des neutrons par U, mais les γ de 4 ou 5 MéV sont attribués aux processus de rupture. M. HAISSINSKY.

Rayons γ différés de l'uranium activé par neutrons; MOUZON J. C. et PARK R. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 238-241). — On décrit un montage permettant de déterminer, à l'aide des photo-électrons et d'électrons Compton produits dans une chambre à détente, l'intensité des rayons γ émis par U lors du bombardement par neutrons est 0,5 sec. après le bombardement. La répartition énergétique paraît être la même dans les deux cas, mais l'intensité de l'émission est considérablement plus importante pendant le bombardement. M. HAÏSSINSKY.

L'emploi de détecteurs biologiques pour l'analyse spectrale du rayonnement émis par le sel gemme après irradiation par les rayons X; FILIPPOV M. V. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 725-728). — Etude du rayonnement ultra-violet du sel gemme préalablement irradié par les rayons X. On se sert des levures selon la méthode déjà décrite par l'auteur (*Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1938, **8**, 419; cf. 1938, 318 **C-P**). Confirmation de l'existence des deux raies d'émission avec maxima à 1500 Å et 2350 Å, trouvées par Kudriawzewa et Katz à l'aide de compteurs photo-électriques. La nouvelle méthode a permis une investigation détaillée de la région 2330 à 2390 Å.
(Texte en français.) J. LENOIR.

Mesure de rayons γ en rœntgens; MARINELLI L. et FAILLA G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 676-677). — Les auteurs ont mesuré la radiation γ émise par une source radioactive avec une chambre d'ionisation d'une nouvelle forme. On mesurait l'ionisation dans des couches sphériques d'air d'épaisseur de 0,04 à 3,5 cm. et de rayons intérieurs de 1 à 3,5 cm. la source se trouvant au centre. S. DE BENEDETTI.

Emission de rayons X par les isomères du radiobrome; ROUSSINOV L. I. et YOUSEPHOVICH A. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 979). — La désintégration des isomères de Rd-Br est accompagnée de l'émission d'une radiation molle. Si celle-ci est due à des électrons de conversion interne, on devrait pouvoir déceler la présence des rayons X caractéristiques correspondants. Ceci a été vérifié à l'aide d'un compteur en plaçant la source de Rd-Br dans un champ magnétique afin de diviser les rayons β. La source émet, en effet, en dehors de ceux-ci et de rayons γ, un rayonnement électromagnétique complètement absorbable dans 1 mm. de Pb et décroissant avec la période de 9 h. On montre en outre, par la méthode d'absorption sélective que ce rayonnement est bien émis par Br et non par Se (donc pas de capture K par le noyau de Br) ni par H_2: le noyau métastable de Br passe d'abord à l'état fondamental, puis émet les rayons β. M. HAÏSSINSKY.

La coloration de la biotite par les rayons α; KÜRTI G. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 401-413). — L'auteur a étudié à l'aide d'une méthode microphotométrique la formation des halos polichroïques de la biotite en présence de corps radioactifs. L'action colorante des rayons α en fonction de leur parcours a une allure analogue à la courbe de Bragg d'ionisation dans l'air. La variation de la coloration en fonction de la durée de l'irradiation (avec une source α constante) paraît être complexe et ne pourrait pas être présentée par une formule de saturation simple. M. HAISSINSKY.

Un effet des radiations γ sur l'albumine d'œuf; CROWTHER J. A. et LIEBMANN H. (*Nature*, 1939, **143**, 598). — Les auteurs montrent que la mobilité électrophorétique de l'albumine d'œuf décroît et croît alternativement lorsqu'on l'expose à des doses croissantes de radiation γ. L. BRÜNINGHAUS.

Action du radon sur les polyméthylènes: cyclobutane et cyclobutène; HEISIG G. B. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1207-1212). — Polymérisation des cyclobutane et cyclobutène gazeux, mélangés avec du radon, en liquides dont la coloration et la viscosité augmentent avec le temps d'action du radon (bombardement par les particules α). Les résultats trouvés sont en accord avec les relations établies dans des travaux antérieurs. P. HENRY.

Polymérisation des liquides par irradiation avec des neutrons et autres particules; HOPWOOD F. L. et PHILLIPS J. T. (*Nature*, 1939, **143**, 640). — Les

auteurs décrivent la polymérisation d'un certain nombre d'hydrocarbures liquides non saturés, par des neutrons et des radiations ionisantes. Ils présentent un diagramme illustrant la différence de vitesse de polymérisation du métacrylate de méthyle lorsqu'il est irradié par deux sources similaires de rayons γ dont une seulement possède une émission neutronique marquée.

L. BRÜNINGHAUS.

L'utilisation de formes radioactives des éléments communs en physiologie ; BARNETT A. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 963). — Certains auteurs ont observé que Rd-Na traverse facilement la paroi des cellules des globules rouges et ils en ont conclu que la membrane de ces cellules est perméable également à Na ordinaire. Cette conclusion serait erronée, d'après l'auteur, car Rd-Na pourrait dénaturer les protéines intercellulaires et modifier les conditions de surface des cellules.

M. HAÏSSINSKY.

Facteurs physiques déterminant l'action biologique de rayonnements ; BLACKETT F. S. et HOLLAENDER A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1120). — L'efficacité de l'action léthale de radiations (2180 à 2950 Å) sur des bactéries a été déterminée en fonction de la longueur d'onde et de la concentration. La concentration optimum est fonction du pouvoir absorbant de l'organisme.

M. HAISSINSKY.

Sur la détonation de l'iodure d'azote sous l'action des fragments nucléaires de l'uranium bombardé par des neutrons ; FABRE P., MAGNAN C. et MURAOUR H. (*C. R.*, 1939, **209**, 436-438). — Les expériences de Fernberg à ce sujet ont été reprises en utilisant comme sources de neutrons le générateur (Rn + Gl) du Laboratoire de recherches sur les rayons X. On a employé des échantillons d'iodure d'azote séchés et saupoudrés d'oxyde noir d'uranium, et on a déterminé les temps de détonation obtenus avec diverses puissances en neutrons du générateur. Les brisures des noyaux d'uranium ont été évaluées à 60 par seconde et par gramme d'oxyde noir d'uranium en présence de 4.10^8 neutrons par seconde. Puis on a essayé en mélange avec UO_2 les explosifs suivants : azoture de plomb, perchlorate de diazo-méta-nitraniline, peroxyde d'hexaméthylène-tétramine, trinitro-triazido-benzine, fulminate de mercure ; tous ont donné des résultats négatifs.

Y. MENAGER.

Fonctionnement initial du cyclotron de 60 pouces au William H. croker Radiation Laboratory, Université de Californie ; LAWRENCE E. O., ALVAREZ L. W., BROBECK W. M., COOKSEY D., CORSON D., MC MILLAN E. M., SALISBURY W. W. et THORNTON R. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 124). — Les premiers essais avec le nouveau cyclotron ont donné des courants protoniques de 25 μ A sous 8 MéV et des courants deutoniques de 16 MéV. Les auteurs espèrent que cet appareil pourra fournir des courants deutoniques de 25 MéV et des particules α de 50 MéV. M. HAÏSSINSKY.

Le cyclotron de l'Université de Chicago ; HARKINS W. D., NEWSON H. W., MOON R. J., SNELL A. H., SLOTIN L. A., BORST L. P., SIMON S. L., CARPENTER B. et BELL P. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1110). — Le cyclotron est en fonctionnement. Il peut fournir des deutons de 6,5 MéV. M. HAISSINSKY.

Le cyclotron de l'Institut de Technologie de Massachusett ; LIVINGSTON M. S., BUCK J. H. et EVANS E. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1110). — Le cyclotron est en construction. M. HAÏSSINSKY.

Le cyclotron de Purdue ; HENDERSON W. J., KING L. D. P. et RISSER J. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1110). — Le cyclotron est achevé. Il produit des courants de deutons de 8.10^6 éV (3 μ A) et d'hélions de 16.10^6 éV (1/30 μ A). M. HAÏSSINSKY.

Un nouveau type de tube ionique à basse tensions et fort courant pour la production de neutrons ; CRANE H. R. et OLESON N. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1110). — Description d'un appareil destiné à produire des neutrons à l'aide de la réaction D-D.

M. HAÏSSINSKY.

Une source homogène de protons pour utilisation en recherches biologiques ; SCOTT G. W. jr. et HASKINS C. P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1112). — Brève description d'un générateur électrostatique capable de produire des tensions de 600 kV et des courants de 750 μ A. M. HAÏSSINSKY.

Action du p_H dans l'entraînement et la concentration de quelques radioéléments ; BACHELET M. (*Ann. Chim.*, 1939, **12**, 348-415). — Les radioéléments utilisés ont été dosés par la mesure de l'ionisation produite par leur rayonnement : Ur*X* isotope du Th par son rayonnement β, Ac par le rayonnement β de ses dérivés pris à l'état d'équilibre, Rd-Ac par le rayonnement β de Ac*X* et des dérivés formés par sa désintégration, Pa par son rayonnement α. Les mesures de p_H ont été faites à l'électrode de verre, en adjoignant au galvanomètre un amplificateur à lampe triode. On a ainsi étudié l'entraînement de ces radioéléments, en particulier par les hydroxydes basiques, ce qui a conduit dans de nombreux cas à des méthodes pratiques d'extraction et de fractionnement. Ur*X* peut être extrait soit par entraînement par le précipité d'hydroxyde ferrique dans les solutions de nitrate d'uranium, soit par précipitation fractionnée du phosphate d'uranium. Pour Rd-Ac, le meilleur procédé combine un entraînement à l'hydroxyde de lanthane et un traitement aux carbonates alcalins. Une précipitation de SO_4Ba dans les solutions de lanthane et d'Ac provoque l'entraînement de Ac et un bon fractionnement des deux éléments, qu'on peut aussi séparer par précipitation fractionnée de leurs hydroxydes. La séparation de Zr, Pa, assez difficile, s'effectue par le peroxyde de zirconium ou la précipitation partielle du phosphate de zirconium, Toutes ces méthodes, contrôlées par les mesures de p_H, permettent un fractionnement beaucoup plus important que les méthodes de cristallisation fractionnée employées jusque-là. Y. MENAGER.

Etalonnage contrôlé et comparaison par deux laboratoires de mesures concernant la détermination de l'âge géologique de roches ; EVANS R. D., GOODMAN C., KEEVIL N. B., LANE A. C. et URRY W. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 931-946). — Les déterminations de l'âge géologique de roches radioactives par la méthode basée sur l'accumulation de He, effectuées indépendamment au cours des dernières années aux laboratoires d'Evans et d'Urry, ont conduit à des résultats présentant de sérieuses différences. Les auteurs ont entrepris par conséquent une série de recherches collectives afin de déceler l'origine de cette divergence en utilisant 2 méthodes distinctes : celle de Rn-Tn-He et celle de la détermination directe de la teneur de Ra par la méthode de fusion. Les deux séries de mesures ont conduit à des résultats concordants et montré que les valeurs obtenues depuis 1934 par Urry et ses collaborateurs devraient être divisées par un facteur 2 environ. La cause de cette erreur n'est pas bien établie, mais provient probablement des étalons de Ra qui ont été utilisés. Les nouveaux résultats présentent des écarts sérieux relativement aux données qui ont été obtenues par la méthode d'accumulation de Pb.

M. HAÏSSINSKY.

Sur les soi-disant radiobarytes de Teplitz et Carlsbad ; HABERHANDT H. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 415-419). — Les radiographies obtenues par l'auteur avec divers échantillons de baryte radioactive montrent que les substances radioactives n'entrent pas

dans les cristaux examinés comme composantes isomorphes, mais qu'elles sont incluses ou adsorbées dans les endroits déffectueux du réseau.

M. HAÏSSINSKY.

Uraninite du « Pieds-des-Monts »; MUENCH O. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2742-2744). — On a déterminé le rapport Pb/U pour de l'uraninite provenant du Lac Pied-des-Monts prés de Québec et on l'a trouvé égal à 0,135. Les résultats d'analyse donnent 6,67 0/0 Pb, 49,25 0/0 U et une trace de Th. On a étudié du point de vue des isotopes la composition du plomb obtenu à partir de ce minéral, ce qui amène à donner 6,40 0/0 comme quantité de Pb (correction faite pour le plomb ordinaire) et 0,130 pour le rapport Pb/U ; on déduit que l'âge de l'uraninite est 920 millions années. Deux déterminations indépendantes de l'âge du minéral par des méthodes entièrement différentes sur le même échantillon donnent des résultats comparables.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Détermination radioactive du protactinium dans des matériaux siliceux venant de la terre et de météores; SCHUMB W., EVANS R. D. et HASTINGS J. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3451-3455). — La teneur en protactinium d'un granite et d'un météorite, tous deux contenant beaucoup de silice, a été déterminée en précipitant le phosphate mixte de protactinium et de zirconium, puis en purifiant le pyrophosphate grillé par la méthode de v. Grosse. On a mesuré l'activité α du protactinium avec un compteur à particules α et on calculé la concentration de protactinium dans les 2 spécimens (granite et météorite). On a pu ainsi, en utilisant les concentrations mesurées par ailleurs de Ra, déterminer les rapports en poids Pa/Ra et on a pu en conclure, dans la limite de l'erreur, que l'âge des atomes d'uranium du météorite est le même que l'âge de ceux du granite. La méthode permet de doser des quantités de l'ordre de 10^{-13} g. de Pa par g. de matériaux silicieux.

Mme RUMPF-NORDMANN.

L'influence de noyaux de condensation sur lat eneur radioactive de l'atmosphère; WAIT G. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 591). — L'auteur trouve que l'ionisation dans une chambre placée dans un espace clos et à parois minces diminue lorsqu'on introduit de grandes quantités de noyaux de condensation dans l'air. La présence de ces derniers fait donc diminuer l'efficacité d'ionisation produite par la radioactivité atmosphérique.

M. HAÏSSINSKY.

Détermination de la teneur en radium d'algues; WIESNER R. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 521-528). — Analyses radioactives d'algues de diverses familles et de provenances variées. La teneur en Ra est généralement élevée et atteint parfois des valeurs proches de celles des granites les plus riches en Ra. Les algues d'eaux douces sont beaucoup plus riches en Ra que celles des eaux de mers.

M. HAÏSSINSKY.

Sur la détermination de la teneur en radon et en thoron de volumes d'air clos; RUMPF E., FOGY W. et FRÖHLICH W. (*Ann. Physik*, 1938, **33**, 723-732). — Outre la brièveté de la période, deux circonstances rendent difficile la mesure de la teneur en thoron de l'air des cavernes et des caves : l'humidité qui rend mauvais l'isolement électrostatique, et la présence de radon. Le travail décrit une méthode permettant de déduire la teneur en thoron à partir du rapport Rn/Tn. Ce rapport est déterminé à partir des dépôts actifs des deux émanations, que l'on obtient en exposant dans l'atmosphère étudiée, une électrode chargée négativement. Le résultat est recoupé de deux façons : 1° on mesure la teneur en radon d'un échantillon d'air, introduit dans une chambre d'ionisation ; 2° on mesure l'ionisation totale (Rn + Tn) dans l'espace examiné. On peut ainsi déterminer la valeur absolue de la teneur en thoron. Dans les cas étudiés, les auteurs trouvent que les ionisations dues au radon et au thoron (en équilibre avec leurs dérivés) sont dans le rapport de 9 à 1 environ.

A. SANIÉLÉVICI.

Détermination de la teneur en radon des eaux de source de Fairmount-Park; BOHN J. L. et HADİG F. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 685). — Les valeurs trouvées pour 12 sources du Fairmount-Park (Philadelphie, E. U.) varient entre 2.10^{-10} et $35.10)^{10}$ curies/l., valeurs plutôt élevées.

M. HAÏSSINSKY.

Mesures de radioactivité sur certaines eaux de l'île d'Ischia; IMBO G. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 546-551). — L'auteur a mesuré la radioactivité des eaux thermales de Cetaro et de Lacco Ameno dans l'île d'Ischia à l'aide de deux appareils Schmidt. La valeur la plus élevée trouvée pour les premières correspond à 28,2 unités Mache, et l'auteur croît pouvoir attribuer cette activité à de l'émanation de thorium. Les nombreuses mesures effectuées sur les eaux de Lacco Ameno ont amené à la localisation d'une zone maximum très réduite. Le maximum correspond à 1242 unités Mache et l'activité est due à l'émanation du radium.

S. DE BENEDETTI.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Une formule simple pour calculer les poids atomiques d'après les nombres et les défauts de masse; MEYER S. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 249-260). — L'auteur établit et vérifie l'exactitude des équations suivantes :

$$\Delta = M - A/1,00813$$
$$\Delta = 0,099\,(M - 1) - 0,00013\, I_2$$

où Δ est le défaut de masse total, M le nombre de masse, A le poids atomique chimique et $I = M - 2Z$ exprime l'excès des neutrons sur les protons dans le noyau considéré (Z = nombre atomique) ; 1,00813 est la masse de l'isotope ^1_1H. Il en résulte que le poids atomique chimique A référé à $0 = 16$ est donné par : $A = (M - \Delta)$. $1,00785_3$.

M. HAÏSSINSKY.

La séparation de gaz par centrifugation; BEAMS J. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 591). — L'auteur a vérifié sur un mélange de $CO_2 + N_2$ que l'équation de Lindemann et Aston pour la séparation de gaz à l'équilibre dans un champ de centrifugation est valable dans les limites des erreurs expérimentales, tout au moins pour de faibles vitesses d'écoulement.

M. HAÏSSINSKY.

La concentration des isotopes du chlore par centrifugation; SKARSTOM C., CARR H. E. et BEAMS J. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 591). — La méthode de centrifugation de vapeurs de Mulliken a été appliquée à la concentration des isotopes de Cl dans Cl_4C. La centrifugeuse a été construite en acier à Cr-Mo et pouvait tourner à 1000 tours/s. Après plusieurs opérations de fractionnement avec 3150 cm³ du liquide, la fraction la plus lourde (16 cm³) présentait, au spectrographe de masse, un rapport ^{35}Cl : ^{37}Cl inférieur de 5 0/0 au rapport normal.

M. HAÏSSINSKY.

Ultracentrifugeuse pour liquides; MASKET A. V., LINKE F. W. et BEAMS J. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 674). — Adaptation de la centrifugeuse à tubes et à air comprimé à la séparation de mélanges et solutions.

M. HAÏSSINSKY.

La méthode de concentration d'isotopes par centrifugation de vapeurs; Beams J. W. et Skarstrom C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 266-271). — La méthode suggérée pour la première fois par Mulliken, consiste à entraîner, par centrifugation, des vapeurs de l'axe d'un rotor tournant et contenant le liquide, près de sa périphérie. Une condition essentielle pour la vérification des prévisions théoriques est que le processus soit suffisamment lent pour que l'équilibre entre sédimentation et diffusion soit établi. La méthode est appliquée à Cl_4C pour la séparation des isotopes de Cl. Avec une centrifugeuse à tube fonctionnant par l'air comprimé, tournant à 1060 t./sec. et emportant vers l'axe 2,3 g./min. de CCl_4 le facteur de séparation rapport des concentrations des isotopes à l'axe divisé par le même rapport à la périphérie) était 1,025. On admet que la méthode serait applicable à des éléments plus lourds. M. HAÏSSINSKY.

Une méthode thermo-gravitationnelle pour la séparation de gaz et d'isotopes; Brewer A. K. et Bramley A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 590). — La méthode de diffusion a été appliquée à la séparation de He-Br et CH_4-NH_3 en utilisant un appareil de verre constitué par 2 tubes concentriques dont l'intérieur a été chauffé et l'extérieur refroidi. Avec une différence de température de 350° et un mélange CH_4-NH_3 à 50 0/0 on obtient au niveau supérieur de l'appareil un enrichissement de 25 0/0 en NH_3 après 15 min. M. HAÏSSINSKY.

Méthode thermique pour la séparation des isotopes; Bramley A. et Brewer A. K. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 553-554).

Formation d'hélium de masse 3 dans un état excité; Bonner T. W. (*Nature*, 1939, **143**, 681-682). — On décrit des expériences de chambre à détente qui montrent qu'il y a deux groupes de neutrons provenant de la réaction nucléaire $^2H + ^2H \rightarrow ^3He + ^1n$. Le groupe de faible énergie est produit dans environ 15 0/0 des désintégrations. L'interprétation de ces expériences est qu'un neutron de faible énergie est émis chaque fois qu'il se forme un noyau d'hélium excité de masse 3. L. BRÜNINGHAUS.

^{3}He dans l'hélium; Alvarez L. W. et Cornog R. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 379). — Le nouveau cyclotron de Berkeley (de 60 pouces) a été utilisé comme spectrographe de masse ; lorsque l'appareil est rempli d'hélium, un amplificateur proportionnel placé sur le trajet du faisceau ionique est bloqué pour des valeurs du champ magnétique correspondant à la production de protons de 8 MéV et d'hélions de 32 MéV. On constate de cette manière la présence d'un 3e constituant dans le faisceau correspondant aux particules $^3He^{++}$. L'ordre de grandeur de l'abondance de ces derniers relativement au faisceau principal est 10^{-9}. On a recherché sans succès un effet correspondant à ^{5}He.

M. HAÏSSINSKY.

Fractionnement des isotopes de l'hydrogène dans la distillation de l'éthanol; Widiger A. H. et Brown W. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2453-2454). — On constate que par distillations répétées de l'éthanol dans les colonnes à distiller de laboratoire, les deux formes C_2H_5OH et C_2H_5OD subissent une séparation partielle à un degré comparable à la séparation par distillation de OH_2 et OD_2.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Sel de Rochelle à eau lourde; Holden A. N., Kohman G. T., Mason W. P. et Morgan S. O. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 378). — En laissant cristalliser le sel de Rochelle dans OD_2, la température critique supérieure des changements brusques des propriétés diélectriques et piézoélectriques est augmentée, la température critique inférieure est abaissée, Les propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques elles-mêmes ne changent pas par la substitution de OD_2 à OH_2.

M. HAÏSSINSKY.

Concentration de l'isotope lourd de l'oxygène par distillation de l'eau, et analyse isotopique de l'eau; Brodsky A. E. et Scarre O. C. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 729-752). — Envisageant le cas général d'un mélange de deux liquides à points d'ébullition extrêmement voisins, les auteurs établissent les équations de la distillation dans une colonne à plateaux, permettant l'obtention de fractions enrichies en l'un ou l'autre des liquides. Cette théorie est applicable aux séparations d'isotopes. Elle indique qu'en opérant à 100° il faut 230 plateaux pour doubler la concentration de l'eau en $^{18}OH_2$. On utilise ici une colonne en cuivre de 2 m. de haut, contenant 200 cônes rotatifs, sommets en bas, alternés avec 200 cônes fixes, Les premiers tournent à 250 tours/minute. Après 93 heures d'opération continue sous pression réduite, l'eau est enrichie 1,6 fois en ^{18}O et plus de 6 fois en deutérium. Les liqueurs concentrées obtenues sont utilisées pour l'analyse isotopique, basée sur la détermination des différences de densité Δd et d'indice de réfraction Δn entre l'échantillon étudié et l'eau type. On élimine le deutérium en excès par électrolyse et combustion de l'oxygène avec l'hydrogène ordinaire. On contrôle les coefficients a, b, A, B des relations établies antérieurement $\Delta d = ax + by$, et $\Delta n = Ax + By$, x et y étant les excès de fractions atomiques de deutérium et de ^{18}O. (Texte en anglais) J. LENOIR.

Séparation des isotopes du brome par centrifugation; Humphreys R. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 674). — Combinaison de l'ultracentrifugeuse à air comprimé de Beams avec distillation dans le vide, préconisée par Mulliken. Expériences sur $C_2H_5Br_2$ et mesures spectroscopiques de l'enrichissement isotopique.

M. HAÏSSINSKY.

Effet isotopique dans le phosphate monopotassique; Ubbelohde A. R. et Woodward I. (*Nature*, 1939, **144**, 632). — Les auteurs trouvent que, quand le deutérium remplace l'hydrogène dans le phosphate monopotassique, cette substance cristallise avec une nouvelle structure, ce qui apporte ainsi une nouvelle preuve de la différence entre les liaisons d'hydrogène et et de deutérium dans les cristaux. L. BRÜNINGHAUS.

Rapport préliminaire sur les masses de ^{12}C et ^{14}N; Asada T., Okuda T., Ogata K. et Yoshimoto S. (*Nature*, 1939, **143**, 797). — On détermine les masses isotopiques du carbone et de l'azote par comparaison des doublets CH_4-O et CH_2-N, et on trouve les valeurs 12,00394 et 14,00761 respectivement.

L. BRÜNINGHAUS.

Concentration du carbone lourd par diffusion thermique; Watson W. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 703). — L'auteur a essayé d'obtenir un enrichissement isotopique de ^{13}C par la méthode de la diffusion thermique de CH_4 en opérant dans des conditions expérimentales préconisées par Funy, Jones et Onsager (*Ibid.*, **55**, 1083 ; cf. 1940, 4 **C. P.**). Il a obtenu une teneur double en ^{13}C tandis qu'après ces auteurs elle devrait être 5 ou 6 fois plus forte. M. HAÏSSINSKY.

Désaccords dans la masse isotopique de ^{12}C; Aston F. W. (*Nature*, 1939, **143**, 797-798). — L'auteur discute la différence entre sa propre mesure pour la masse isotopique de ^{13}C et celles effectuées par d'autres auteurs utilisant des spectrographes de masse à double convergence. L. BRÜNINGHAUS.

Les masses de ^6Li, ^7Li, ^8Gl, ^9Gl, ^{10}B et ^{11}B; ALLISON S. K. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 624-627). — Les données obtenues dans un travail précédent (*ibid.*, 107; cf. 1939, 220 **C. P.**) combinées avec des valeurs énergétiques de certaines réactions nucléaires sélectionnées conduisent, en admettant $^1H = 1,00813$, $^2H = 2,01473$ et $^4He = 4,00386$, aux valeurs suivantes pour les masses de quelques noyaux légers :

$^6Li = 6,01670$ $^7Li = 7,01797$ $^8Gl = 8,00753$
$^9Gl = 9,01474$ $^{10}B = 10,01579$ $^{11}B = 11,01244$

M. HAÏSSINSKY.

La constitution isotopique de Ct, Yt, Lu et Ta; DEMPSTER A. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 794). — Les mesures de l'auteur au spectrographe de masse montrent que Ct en dehors des 5 isotopes de masses 180, 179, 178, 177 et 176, indiqués par Aston, en possède un 6e de masse 174; intensité 0,3 0/0. L'existence de ^{172}Ct en quantité extrêmement faible est possible. Un isotope ^{91}Yt, s'il existe, a une intensité inférieure à 0,05 0/0 relativement à celle de ^{89}Yt. La recherche de ^{179}Ta a donné un résultat négatif. Il existerait par contre ^{182}Ta (0,15 0/0). Les mesures avec O_3Lu_2 ont donné des résultats peu concluants par suite de la contamination de l'échantillon avec O_3Yb_2. M. HAÏSSINSKY.

La répartition isotopique et le poids atomique de l'europium; LICHTBLAU H. (*Naturwiss.*, 1939, **27**, 260). — Le rapport d'abondance isotopique de $^{151}Eu/^{153}Eu$, déterminé au spectrographe de masse de Mattauch est 96,3/100 (±1,2). D'autres isotopes n'ont pas été décelés. Poids atomique d'Eu ; 152,019.

M. HAÏSSINSKY.

Propriétés thermodynamiques des alcools hexyliques. III. Le méthyl-2-pentanol-3 et le méthyl-3-pentanol-3 ; HOVORKA F., LANKELMA H. P. et AXELROD A. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 187-189). — Description de la préparation et de la purification du méthyl-2-pentanol-3 et du méthyl-3-pentanol-3. Détermination entre 5° C et le P. Eb. (respectivement 126,68 et 120,91°) des tensions superficielles, densité, viscosité et tensions de vapeur entre 15 et 45° C de l'indice de réfraction de ces deux alcools. Calcul de la chaleur de vaporisation et des constantes de l'équation de Rankine d'après les données de tension de vapeur; du parachor, de la constante d'Eatvös, de l'énergie superficielle totale et des constantes critiques d'après les données de tension superficielle.

Mme RUMPF-NORDMANN.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

L'influence réciproque des valences dans l'atome de carbone; FÖRSTER T. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 58-78). — L'étude des fréquences Raman des carbures montre que la fréquence de CH vers 3000 cm^{-1} dépend des liaisons voisines : 2960 pour les paraffines, 3070 pour les éthyléniques et les aromatiques, 3310 pour les acétyléniques. L'auteur cherche à expliquer ces variations importantes à l'aide de la mécanique ondulatoire. Il adopte le schéma d'un atome C avec un électron *s* et 3 électrons *p*; il suppose d'autre part, comme Slater, des liaisons localisées. Les constantes intervenant dans les formules sont empruntées à Penney (*Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 734; cf. 1936, **C. P.**). La concordance est bonne entre la théorie et l'expérience. La théorie marque en particulier un progrès sur celle des tensions de Bayer pour les systèmes comprenant un anneau. E. DARMOIS.

Arrangement spatial des atomes. I. Configuration de l'azote à l'état trivalent ; SINGH B. K. (*Proc. Indian Acad. Sc.*, 1939, **9**, 323-327). — L'auteur rappelle divers arguments tendant à prouver que les trois valences de l'azote trivalent (ammoniac, amines,...) ne sont pas dans un même plan. R. FREYMANN.

Poids moléculaires du sol et du gel de la gomme crue de l'hévéa; KEMP A. R. et PETERS H. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1063-1082). — L'hexane normal est un solvant de choix pour extraire le sol de la gomme crue et déterminer son poids moléculaire par la viscosité. La tétraline et le benzène conviennent mal. Relations numériques donnant la variation de la viscosité avec la concentration et le poids moléculaire. Le poids moléculaire varie de 60.000 à 210.000 pour le sol (à cette valeur il est insoluble dans l'hexane) et dépasse 210.000 pour le gel. Action de certains corps et procédés et modifications qu'ils apportent aux constituants de la gomme. P. HENRY.

Déterminations de poids moléculaires et mesures de pression de vapeur pour le sélénium; NEUMANN K. et LICHTENBERG E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A**, 89-99). — On rappelle les modifications bien établies pour Se : vitreuse, amorphe rouge, Se monoclinique rouge α et β, Se métallique gris *A* et *B*; on donne une revue de leurs propriétés et de leurs transformations réciproques. Les P. M. sont mesurés par la méthode de Volmer, Heller et Neumann (1931) où la vapeur sort d'une boîte suspendue à un fil de torsion. On relie la torsion du fil à la pression de vapeur, d'où d'abord la mesure de celle-ci. Le P. M. est relié à la masse G de gaz vaporisé par la formule connue ; G est mesuré à la balance. Pour le P. M. les modifications vitreuse (de Kahlbaum) et métallique (préparée par les auteurs) ont été étudiées ; les P. M. (à 200-205°) sont en moyenne 476 pour Se gris, soit un degré d'association de 6,0±0,3. Les pressions de vapeur, pour Se métallique, obéissent convenablement à la formule :

$$\log p\ (mm\ Hg) = 12,78 - 7440/T\ (184° \text{ à } 214°C)$$

Pour Se liquide, on a de même :

$$\log p = 8,63 - 5391/T\ (218° \text{ à } 229°C)$$

On calcule pour la chaleur de sublimation aux environs du point de fusion 33,92 cal./kg. par mol., pour la chaleur de vaporisation 24,58, pour la chaleur de fusion 9,34 cal./kg. mol., soit 1,56 par atome g. Ce nombre est en assez bon accord avec celui déduit par Mondain-Monval (1926) du ses mesures de chaleur de vaporisation. E. DARMOIS.

Critique de la théorie de résonance pour l'explication du mésomérisme ; LLOYD E. H. et PENNEY W. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 835-840). — La théorie a surtout été développée par Pauling et ses collaborateurs (*J. Chem Phys.*, depuis 1933). A l'aide des données thermochimiques, on a choisi des énergies des liaisons C-H, C C. C=C. On veut évaluer l'énergie de formation du benzène ; s'il n'y a pas mésomérisme, on ajoute 6(C-H)+3(C-C)+3(C=C) ; l'énergie observée est plus grande que la valeur calculée ; la différence est appelée énergie de résonance. Pauling évalue ensuite l'énergie de la configuration la plus stable d'un anneau formé de 6 atomes monovalents identiques en fonction d'un paramètre *J*. Avec des liaisons alternativement simples et inexistantes, l'énergie serait 1,5 *J*; ayant trouvé 2,609 *J* pour l'anneau, l'énergie de résonance est 1,106 *J*; dans le benzène, l'énergie de résonance est 39,3 cal./kg. par mol., d'où *J* = 35,5. L'auteur énonce quelques critiques, mais il reprend la méthode; il cal-

cule l'énergie de la double liaison et celle de la liaison benzénique ; dans les formules interviennent l'intégrale J de Pauling et une intégrale S de Coulomb. A l'aide des valeurs connues des énergies de liaison, des longueurs, des forces de rappel, etc., on peut tracer les courbes de $J(r)$ et $S(r)$. Moyennant quelques simplifications, on peut calculer les énergies de liaison des longueurs pour les liaisons simple et triple. Suivent des calculs analogues pour la molécules de butadiène; le résultat final obtenu en supposant des liaisons différentes est d'accord avec celui trouvé en admettant des liaisons identiques à condition d'utiliser les constantes du benzène. Pour celui-ci, on démontre enfin que c'est la formule symétrique qui donne la stabilité la plus grande. La théorie permet de calculer une des fréquences fondamentales; elle montre que les forces d'assemblage sont relativement faibles. Enfin la même méthode est appliquée aux molécules de l'allène et du diacétylène. E. DARMOIS.

Mésomérisme et orientation ; BADDELEY G. (*Nature*, 1939, **144,** 444-445). L. BRÜNINGHAUS

La structure et les énergies de quelques molécules de carbures d'hydrogène ; LENNARD-JONES J. E. et COULSON C. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35,** 811-823). — Les auteurs rappellent l'interprétation qu'on peut donner des règles de valence à partir de la mécanique quantique. Strictement, tous les électrons d'une molécule appartiennent à la molécule entière, mais on peut supposer que les électrons intérieurs sont en gros monocentriques, les extérieurs étant polycentriques. Une liaison simple consiste en deux électrons de même orbite diatomique, une liaison double contient deux paires dans deux orbites diatomiques d'espèce différente, etc. Les nouveautés apparaissent surtout dans les liaisons conjuguées où, contrairement au modèle classique, toutes les liaisons sont simples ; l'ensemble des électrons qui restent libres (électrons π de Hückel, électrons mobiles de Lennard-Jones) appartient à toute la molécule et chacun se meut dans une orbite polycentrique autour de tous les atomes C conjugués. On donne l'exemple du radical allyle. Les λ de Broglie sont de l'ordre de la distance des atomes ; l'énergie de l'orbite tricentrique, inversement proportionnelle à λ, est plus petite que celle des modèles classiques. La différence entre l'énergie réelle et celle du modèle à liaisons localisées est l'énergie de résonance. Après avoir rappelé les travaux antérieurs de l'un des auteurs sur le calcul de l'énergie, on précise la notion de « l'ordre d'une liaison » en général non entier ; si on l'écrit $l+p$, p est fonction de la longueur des liaisons. Suit un exposé des résultats pour les molécules du type $C_n H_{2n+2}$, les molécules cycliques C_nH_{2n} ; dans ce cas, $p = l/n \cot \pi/2n$. Le naphtalène, les radicaux benzyle, C_5H_7, le phényléthylène, le stilbène, le tolane sont traités par ces méthodes. D'une façon générale, il faut reviser les tables d'énergie de Hückel, en tenant compte de la compressibilité des liaisons. On critique les procédés employés ; ils donnent d'ailleurs des résultats peu différents de ceux de la méthode de résonance entre les structures canoniques. Les calculs sont un peu compliqués ; des possibilités de simplification sont indiquées. E. DARMOIS.

Corrélation entre l'énergie de dissociation, la distance internucléaire et l'ordre de liaison pour les liaisons C-C ; DOUGLAS CLARK C. H. (*Nature*, 1939, **143,** 800-801). — L'auteur a établi quelques relations entre la chaleur de dissociation D, la distance internucléaire r_e et l'ordre de liaison x des liaisons C-C. La relation entre D et r_e avait été étudiée indépendamment par Fox et Martin au moyen d'une méthode différente, avec la même conclusion. L'expérience fournit un accord satisfaisant. L. BRÜNINGHAUS.

Formation des molécules HeH^+ ; M'EWEN M. B. et ARNOT F. L. (*Proc. roy. Soc.* A, 1939, **172,** 107-115). — Etude faite au spectrographe de masse. On trouve que la molécule est formée par collision entre une molécule H_2 simplement chargée et un atome He normal dans laquelle la molécule d'hydrogène est dissociée suivant le processus : $H_2^+ + He \rightarrow HeH^+ + H$. Pour que ce processus soit énergétiquement possible les particules en collision doivent avoir un excès d'énergie cinétique égal à la différence entre l'énergie de dissociation de H_2^+ (2,6 éV) et celle de HeH^+, que Coulson et Duncanson (*Proc. roy. Soc.* A, 1938, **165,** 90 ; cf. *J. Phys.* 171 **D**) ont trouvé être environ 1,5 éV par un traitement d'ondes mécaniques. L'énergie cinétique de l'ion H_2 doit alors dépasser 1,1 éV. Le potentiel d'ionisation de la molécule HeH est 12 V. On n'a trouvé aucune preuve d'existence de la molécule HeH_2^+. A. GROSS.

Une discussion du point de vue de la mécanique quantique sur la liaison carbone-chlore dans les dérivés de substitution chlorés de l'éthène et du benzène ; KETELAAR J. A. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 266-276). — On a déterminé par la méthode de la liaison de valence le caractère de la double liaison, due à la résonance, de la liaison C.Cl dans les dérivés de substitution chlorés de l'éthène et du benzène. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par Sherman et Ketelaar à l'aide de la méthode des orbites moléculaires et avec les données expérimentales sur la réactivité, l'énergie de liaison et les distances interatomiques. (Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Remarques sur le calcul de la longueur de la liaison du méthane; TAYLOR H. A. et BURTON M. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7,** 572-573). — Un nouveau calcul de la longueur de la liaison C-H de CH_4 a été fait par la méthode de Voge (*J. Chem. Physics*, 1936, **4,** 581) en utilisant les résultats les plus récents. On conclut que la nouvelle valeur (103 k./cal. environ) est en bon accord avec celle de 94,8 k./cal. qui est celle obtenue par Burton, compte tenu des corrections de Voge. A. GROSS.

Longueur probable des chaînes des hydrocarbures ; LASKOWSKI L. et BURK R. E. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7,** 465-469). — La distance moyenne entre le centre du premier et du dernier atome de carbone d'un hydrocarbure à rotation libre est évaluée à 1,50 l où l est la distance carbone-carbone, soit 1,54 Å. Cette longueur correspond à une configuration sphérique d'une molécule filiforme. On peut dériver une équation générale pour la coordonnée Z d'une chaîne droite à rotation restreinte par les interférences géométriques. Cette longueur est fonction du rayon des atomes d'H_2. Le calcul de la coordonnée moyenne Z prévoit que la configuration d'un hydrocarbure à rotation limitée géométriquement est une configuration statistique dont la longueur est plus grande que celle calculée par Kuhn (*Koll. Z.*, 1934, **68,** 2 ; cf. 1935, 127 **C. P**) et est en bon accord avec les mesures expérimentales de Melaven et Mack (*J. amer. Chem. Soc.* 1932, **54,** 888 ; cf *J. Phys.*, **3,** 598 **D**). A. GROSS.

Fonction potentielle des dérivés halogénés des molécules d'éthane et d'éthylène; VERLEYSEN A. (*Ann. Soc. sc. Bruxelles*, 1939, **59,** 267-284). — Utilisant les données expérimentales de M. de Hemptinne et C. Velghe et de Morino-Migushima, l'auteur établit la fonction potentielle du bromure d'étyle et celle du 1.2-*trans*-dibromo-éthane. Pour la simplicité du calcul, les atomes H ont été supposés rigidement liés aux atomes C qui les portent. Les fonctions potentielles ainsi obtenues, rendent compte non seulement des fréquences des molécules « légères », mais permettent, en plus, de calculer avec une bonne approximation, les spectres

des corps obtenus en remplaçant un certain nombre d'atomes H par des atomes D. Un travail analogue est fait ensuite pour les dérivés chlorés de l'éthylène. On conclut : à mesure que s'accroît dans la molécule, le nombre d'atomes d'halogènes X, la rigidité de la liaison C-C diminue, tandis que, parallèlement, la force de valence C-X et la force élastique s'opposant à la déformation de l'angle C-C-X augmentent de façon sensible. La position des atomes d'halogène joue également un rôle. S'ils se trouvent en position 1.1 la force de valence et surtout la force de déformation sont plus grandes que s'ils sont en position 1.2 *cis* ou *trans* ; dans ce dernier cas, il est en outre nécessaire de tenir compte, dans la fonction potentielle, des termes exprimant la réaction de la liaison C-C sur la distance C-X et surtout sur l'angle C-C-X. Du calcul de la fonction potentielle et des modes normaux de Cl_4C_2, l'auteur déduit que cette molécule peut, avec une bonne approximation, être considérée comme formée de deux radicaux Cl_2C accouplés par la double soudure C=C. Les oscillations fondamentales de cette molécule ne peuvent plus, en général, être séparées nettement en mouvements de valence et en mouvements de déformation comme ce fut le cas pour C_2H_4. M. LECAT.

Sur le rayon, le mode d'action et la mobilité du groupe polaire OH dans les alcools ; WOLF K. L. (*Z. phys. Chem.* 1939, **43 B,** 20-24). — Remarques à propos d'un travail récent de Keutner et Potapenko (*Physik. Z.*, 1939, **40,** 101) où ces auteurs ont parlé du degré d'association des alcools homologues. Ils semblent avoir considéré la question d'une façon très sommaire. Pour les alcools, il est possible de déduire l'association du rapport des polarisations d'orientation de la vapeur et du liquide pur, ce rapport ne variant pas d'une façon uniforme dans une solution à concentration croissante. D'autre part, le moment polaire de OH est une résultante où intervient celui de CO dans le groupe -C-O-H ; il est impossible de comprendre certains résultats d'expérience (solubilités dans l'eau, différences d'association d'alcools et aldéhydes, etc.) sans tenir compte de ce fait. E. DARMOIS.

Redétermination de la distance fluor-fluor dans le bifluorure de potassium ; HELMHOLZ L. et ROGERS M. T. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2590-2592). — L'étude de diagramme de Laüe et de diagrammes d'oscillations a permis de redéterminer les paramètres de F_2KH. On a trouvé la valeur $u = 0{,}1408 \pm 0{,}003$ qui donne pour la distance F-F la valeur $2{,}26 \pm 0{,}01$ Å dans }F-H-F{, alors que la valeur théorique calculée par Pauling est 2,32 Å avec une structure linéaire symétrique pour F-H-F.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Stéréochimie de composés minéraux complexes. V. La réaction des carbonates avec le chlorure de dichloro-di-propylènediamine cobaltique. Nouvelle méthode pour déterminer les configurations relatives; BAILAR J. C., Jr. et MC REYNOLDS J. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 3199-3203). — Les auteurs ont préparé deux formes diastéréisomères du carbonate de carbonato-di-*l*-propylènediamine cobaltique par la méthode de l'inversion de Walden. La forme invertie est instable dans l'eau chaude, elle se transforme en la forme plus stable non invertie. On donne les courbes de dispersion rotatoire du chlorure de *cis*-dichloro-di-*l*-propylènediamine cobaltique et des deux formes stéréoisomères du carbonate de carbonato-di-*l*-propylènediamine cobaltique. La comparaison de ces courbes avec celles des composés analogues de la série de la diéthylènediamine a permis de déterminer laquelle des 2 formes carbonato est obtenue par inversion autour de l'atome de cobalt central dans le cas de la diéthylènediamine. On propose un mécanisme pour la production de ces 2 formes du complexe carbonato : la forme non invertie est produite par le déplacement préliminaire des ions Cl^- dans le chlorure de *cis*-dichloro-di-*l*-propylènediamine cobaltique par les molécules OH_2, suivi du déplacement des molécules d'eau par les groupes carbonato. La forme invertie est produite par substitution directe du groupe carbonato par les ions Cl^- à l'intérieur du complexe. On a trouvé qu'il était possible, en faisant varier les conditions de la réaction, en tenant compte du mécanisme de produire chaque forme avec, soit CO_3Ag_2 seul, soit CO_3K_2 seul. On a d'autre part trouvé qu'il était possible de produire la forme invertie du carbonate de carbonato-diéthylènediamine cobaltique avec CO_3K_2.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Recherches sur les sels des hétéropolyacides. I. Structure des phospho- et arséni-dodécamolybdates et des phospho- et arséni-dodécatungstates d'ammonium, de potassium et de thallium ; FERRARI A. et NANNI O. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 301-304). — On a préparé les phospho-dodécamolybdates $PO_4Me_3 . 12\,MoO_3 . 4\,OH_2$ et les arséni-dodécamolybdates $AsO_4Me_3 . 12\,MoO_3 . 4\,OH_2$ avec Me=NH_4, K ou Tl ainsi que les phospho- et les arséni-dodécatungstates correspondants et on a déterminé leur structure par la méthode radiographique. Cette étude a montré que l'eau contenue dans ces composés est de nature zéolithique. Ceci exclut la possibilité, pour ces hétéropolyacides, de structures avec oxhydryles proposées, par quelques auteurs. On peut imaginer la structure de ces hétéropolyacides comme une enveloppe de molécules d'anhydride molybdique ou tungstique. M. MARQUIS.

La structure des sels de cuivre de quelques complexes cyanurés. I. Structure des sels de cuivre des hexacyanures de cobalt et de chrome; ROLLIER M. A. et ARREGHINI E. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 499-508). — Détermination à l'aide des rayons X de la structure cristalline du cobalticyanure de Cu $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ et du chromocyanure de cuivre instable $Cu_2Cr(CN)_6$. $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ a une cellule élémentaire cubique de côté $a_0 = 9{,}91 \pm 0{,}05$ Å, groupement spatial O_h^5, $Z = 2$. $Cu_2Cr(CN)_6$ a la même structure avec $a_0 = 10{,}22 + 0{,}05$ Å, $Z = 4$. Les auteurs soulignent l'identité de structure des nombreux sels renfermant des cathions bi- et trivalents des métallo-hexacyanures. On a déterminé la susceptibilité magnétique du cobalticyanure de Cu et des ferrocyanures du Cu et de Cu et de K afin de vérifier la bivalence de Cu dans ces composés. Les auteurs comparent les résultats des recherches de structure avec les résultats des recherches tendant à attribuer une structure du type « complexes polynucléaires » à cette catégorie de composés et mettent en évidence la concordance des résultats obtenus. M. MARQUIS.

Sur la configuration spatiale des complexes du platine et du palladium ; JENSEN K. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241,** 115-133). — Reprise des travaux de Rosenheim et Reihlen. Les résultats expérimentaux de ces auteurs peuvent être interprétés d'une façon différente de la leur. A. MORETTE.

Distribution électronique dans les cristaux OZn ; JAMES H. M. et JOHNSON V. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **56,** 119). — Certaines anomalies qui ont été observées dans le diagramme de diffraction électronique de OZn sont interprétées à l'aide d'un modèle de répartition de charges, dans lequel on juxtapose à la symétrie sphérique des constituants, des distributions linéaires dues aux électrons de valence. M. HAÏSSINSKY.

Structures moléculaires du fluorure de sulfuryle et du fluorure de thiophosphoryle ; STEVEN-

son D. P. et Russell H. Jr. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3264-3268). — Les auteurs ont étudié au moyen de la diffraction électronique les structures de fluorure de sulfuryle et du fluorure de thiophosphoryle. Les distances interatomiques et les angles de valence trouvés sont les suivants : pour le fluorure de sulfuryle, S-F = 1,56 ± 0,02 Å, S-O = 1,43 ± 0,02 Å, angle F-S-O = 105 ± 2°, angle F-S-F = 100 ± 10°; pour le fluorure de thiophosphoryle, P-F = 1,51 ± 0.02 Å, P-S = 1,85 ± 0,02 Å, angle F-P-F = 99,5 ± 2°, angle F-P-S = 118 ± 2°. On discute des relations entre les structures trouvées et les structures de liaisons de valence.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Rotation interne dans le trichloroéthane-1.1.2; Turkevich A. et Beach J. Y. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3127-3130). — Les résultats d'une étude des diagrammes de diffraction électronique du trichloroéthane-1.1.2 montrent que ce corps n'est ni une molécule rigide ayant la configuration *cis* ou *trans*, ni une molécule dans la position *trans* présentant un seuil de potentiel sinusoïdal à la rotation interne. La configuration la plus stable est obtenue en faisant subir une rotation de 50° à la position *trans* ; le seuil de potentiel ainsi calculé d'après des interactions électrostatiques et d'échange est en accord avec les expériences. La distance C-Cl est 1,75 ± 0,03 Å, l'angle Cl-C-Cl est de 111°,30 ± 2°. Les distances C-C et C-H sont respectivement 1,54 et 1,09 Å. Mme RUMPF-NORDMANN.

Structure moléculaire de l'éthanal; Stevenson D. P., Burnham H. D. et Schomaker V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2922-2925). — Des diagrammes électroniques ont permis d'attribuer les valeurs 1,50 ± 0,02 Å à la distance carbone-carbone, 1,22 ± 0,02 Å à la distance carbone-oxygène et 121 ± 2° pour l'angle carbone-carbone-oxygène. On suppose qu'en général la distance carbone oxygène pour la double liaison est d'environ 1,21 Å au lieu de 1,24 Å. On discute du type possible de structure de l'éthanal d'après la résonance entre les diverses structures.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude au moyen de la diffraction électronique des structures moléculaires du chlorure d'éthyle, du bromure d'éthyle, du chlorure d'isopropyle, du bromure d'isopropyle, du méthylchloroforme et du chlorure d'isocrotyle; Beach J. Y. et Stevenson D. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2643-2651). — Emploi de la diffraction électronique pour déterminer les structures moléculaires de :

Composé	Distance C-Cl (Å)	Angle C-C-Cl
ClC_2H_5	1,76 ± 0,02	111°30′ ± 2°
ClC_3H_7 (iso)	1,95 ± 0,03	109 ± 3°
	Distance CBr	Angle C-CBr
BrC_2H_5	1,91 ± 0,02	109 ± 2°
BrC_3H_7 (iso)	19,1 ± 0,03	109°28′ ± 3°
	Distance C-Cl	Angle C-C-Cl
CH_3CCl_3	1,76 ± 0,02	109 ± 2°
$(CH_3)_2C.CHCl$....	1,72 ± 0,02	123 ± 2°

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude au moyen de la diffraction électronique des structures moléculaires des dibromures-2.3 méso et racémiques; Stevenson D. P et Schomaker V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3173-3176). — L'examen des diagrammes de diffraction électroniques des dibromobutanes-2.3 montre que le racémique comme le *méso* ont une configuration *trans* par rapport aux atomes de brome, la distance de ceux-ci étant 4,60 ± 0,03 Å. On montre ensuite qu'un modèle pour la structure de ce couple de composés, basée sur la structure bien connue du bromure d'isopropyle donne une courbe de diffraction théorique compatible avec les diagrammes. On montre d'autre part l'oscillation de torsion considérable qui se produit autour de la configuration *trans*. Mme RUMPF-NORDMANN.

Structure de l'aldéhyde formique d'après les diagrammes de diffraction électronique; Stevenson D. P., Lu Valle J. E. et Schomaker V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2508-2510). — Les diagrammes de diffraction électronique de HCHO (forme monomère) ont été obtenus en utilisant des électrons rapides. Leur interprétation a conduit à trouver la distance 1,21 ± 0,01 Å pour la distance C-O. En employant cette donnée et les moments d'inertie connus, on trouve que C-H = 1,09 ± 0,01 Å et que l'angle HCH = 120 ± 1°.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Structures moléculaires du glyoxal et du diméthylglyoxal obtenues par la méthode de diffraction électronique; Lu Valle J. E. et Schomaker V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3520-3525). — Les auteurs ont obtenu par diffraction électronique les résultats suivants :

Glyoxal :	C-H = 1,09 Å
	C=O = 1,20 ± 0,1 Å
	C-C = 1,47 ± 0,02 Å
	Angle C-C=O = 123° ± 2°
Diméthylglyoxal :	C-H = 1,09 Å
	C=O = 1,20 ± 0,02 Å
	$C_{(2)}$-$C_{(3)}$ = 1,47 ± 0,02 Å
	$C_{(1)}$-$C_{(2)}$ = 1,54 ± 0,02 Å
	Angle CO-C=O = 123 ± 2°
	Angle CH_3-C=O = 122.5 ± 1°

Les données de diffraction électronique et les moments dipolaires ainsi que le comportement chimique de ces corps indiquent que l'une et l'autre molécules sont coplanaires avec la configuration *trans* et que la rotation autour de la liaison C-C liant les deux carbonyles voisins est restreinte. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes de diffraction électronique sur l'oxyde de triméthylamine et la diméthyle-sulfone et leurs conséquences quant à la longueur des liaisons de coordination; Lister M. W. et Sutton L. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 495-505). — Dans le cas de $(CH_3)_3NO$ la longueur C-N est égale a 1,54 ± 0,03 Å (ce qui est supérieur de 0,07 Å à la somme des rayons covalents) alors que la longueur N-O est exactement égale à la somme correspondante (1,36 ± 0,03 Å). L'azote semble, par suite, avoir un rayon plus grand lorsqu'il est tétravalent; à l'état trivalent le rayon serait raccourci par l'action des charges des extrémités. Dans le cas de $SO_2(CH_3)_2$ on retrouve un phénomène analogue : la liaison C-S est de 1,90 ± 0,03 Å, supérieure de 0,09 Å à la valeur correspondante dans le sulfure de diméthyle; mais la liaison S-O est très courte (1,44 Å seulement). Cependant on suppose que cette liaison est double (et non triple), la contraction supplémentaire étant en relation avec la stabilité. B. VODAR.

Les vibrations normales et la configuration de l'hydrazine. I. Calcul par la théorie des groupes; Schäfer K. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 409-417). — Pour la molécule NH_2-NH_2, on prévoit trois formes : 1° en bateau; 2° en chaise; 3° une forme dissymétrique déjà utilisée par Penney et Sutherland (1934) et qui se déduit des deux premières en tournant de 90° un des groupes NH_2 autour de l'axe N-N. On discute les types de vibrations possibles pour ces formes et on les ordonne d'après la théorie des groupes. On peut déterminer finalement les vibrations normales actives

dans l'infrarouge et en effet Raman, avec leur intensité relative. Un mémoire ultérieur utilisera les résultats d'expérience pour déterminer la configuration.

E. DARMOIS.

Etude des formes allotropiques du soufre par la méthode de diffraction aux rayons X. II; DAS S. R. et GHOSH K. (*Indian J. Phys.*, 1939, **13**, 91-106). — On a montré précédemment (*Indian J. Phys.*, 1938, **12**, 163 ; cf. 1939, 72 **C. P.**) que le soufre blanc préparé par hydrolyse de Cl_2S_2 possède une forme particulière, désignée par Sω. Les auteurs décrivent deux autres méthodes de préparation de Sω : 1° à partir du soufre liquide « trempé ; 2° à partir du soufre sublimé. Etude des transformations de ce soufre Sω : à température élevée, le soufre insoluble Sω se transforme en soufre soluble Sα. On montre qu'une couche de SO_2 existe dans les variétés de soufre insoluble et que cette couche serait responsable de la formation de Sω : en effet, la suppression de SO_2 retransforme Sω en Sα. On a déterminé également la structure de particules de soufre colloïdal en faisant passer un étroit faisceau de rayons X à travers des gouttes de solutions colloïdales en suspension dans l'eau ; ces particules colloïdales ont, en réalité, un caractère cristallin, comme le soufre orthorhombique ordinaire Sα.

R. FREYMANN.

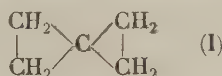
Diffraction d'un courant de molécules chimiques; KREJCZY W. (*Nature*, 1939, **143**, 762). — L'auteur pense que le travail produit par la diffraction d'un faisceau de molécules chimiques peut permettre de rompre de faibles liaisons chimiques dans ces molécules.

A. LAVASTE.

La diffraction des rayons X par l'étain et le chlore liquides; GAMERTSFELDER C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1116). — Diagrammes de rayons X obtenus avec Sn liquide à 250° et 390° C et Cl_2 à 22° sous sa propre tension de vapeur. L'analyse des courbes d'intensité pour Sn indique la présence de 10 atomes voisins de chaque atome. Cl_2 liquide a 2 atomes par molécule.

M. HAÏSSINSKY.

Examen du spiropentane à l'aide d'interférences de rayons cathodiques; ROGOWSKI F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 2021-2026). — Le spiropentane (I) obtenu par action de la poudre de Zn sur la



(I)

tétrabromhydrine de la pentaérythrite, comprend 2 cycles triangulaires équilatéraux ayant un sommet commun et leurs plans perpendiculaires entre eux. Distance des C extérieurs au C central : 1,54 Å. Les H sont disposés par paires sur les C extérieurs, dont ils sont distants de 1,08 Å. Angle H-C extérieur-C central : 109°,28'.

J. LENOIR.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires; DESLANDRES H. (*C. R.*, 1939, **209**, 612-616). — L'analyse porte sur les phosphures PH_3 et PD_3, sur les molécules H_2, HD et D_2 et les molécules C_6H_6 et C_6D_6. Les résultats mettent en évidence la grande influence de la masse des atomes sur les fréquences émises par la molécule.

Y. MENAGER.

L'analyse structurale et les liaisons chimiques, V. Structure des réseaux moléculaires déterminée par l'analyse de Fourier; CAGLIOTI V. et GIACOMELLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 245-254). — Au moyen de l'analyse de Fourier, on a déterminé la constitution définitive des complexes choléiniques et on a résolu toutes les questions de structure concernant la stéréochimie de l'acide désoxycholique. Exposé de quelques considérations de caractère général regardant la formation de complexes minéraux analogues aux complexes choléiniques et mise en évidence des relations qui, du point de vue des liaisons chimiques, existent entre les complexes choléiniques et les cristaux mixtes anormaux.

M. MARQUIS.

Moments dipolaires en phase gazeuse du chlorure de thionyle, du chlorure de sulfuryle, de la diméthyle-sulfone et du thiophosgène; COOP I. E. et SUTTON L. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 505-511). — On trouve respectivement pour les substances ci-dessus à l'état gazeux les moments suivants : $1{,}44 \pm 0{,}005$; $1{,}795 \pm 0{,}005$; $4{,}44 \pm 0{,}1$ et $0{,}28 \pm 0{,}02$ D. Les deux premières substances ont une polarisation atomique égale à environ 15 0/0 de leur polarisation électronique. Par l'étude des solutions à deux températures différentes on trouve des valeurs de la polarisation atomique beaucoup plus élevées ; la cause de cette divergence n'est pas tout à fait claire. Les résultats ne permettent pas d'affirmer que le chlorure de thionyle et la diméthyle sulfone ont une structure de résonance analogue à celle du phosgène. Le moment du thiophosgène est inférieur à celui du phosgène.

B. VODAR.

Moment dipolaire et structure de l'ozone, du silicobromoforme et du dichlorogermane; LEWIS G. L. et SMYTH C. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3063-3066). — Les auteurs ont mesuré le moment dipolaire de l'ozone en solution dans l'oxygène liquide ; la valeur obtenue montre que la molécule est courbée, avec un angle très obtus entre les liaisons des deux oxygènes reliées à l'atome central : ces deux liaisons ont un caractère polaire résultant de la résonance entre les formes contenant des liaisons semi-polaires. On a mesuré le moment du silicobromoforme en solution dans l'heptane et du dichlorogermane en solution dans Cl_4C ; les valeurs trouvées montrent que les composés de Si ont des moments minimum par rapport à ceux des composés du groupe C, Si, Ge, Sn. Les résultats numériques obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Substance	MR_D	P_∞ à t °C	$\mu \times 10^{18}$
O_3	7,6	26 (—192,4°)	0,49
Br_3HSi	33	46 (25°)	0,79
Cl_2H_2Ge	21,8	123 (25°)	2,21

M[me] RUMPF-NORDMANN.

Moment dipolaire et structure de certains composés nitrés et de quelques amines; LEWIS G. L. et SMYTH C. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3067-3070.) — Mesure du moment dipolaire de $C(NO_2)_4$, $CH(NO_2)_3$ et N_2O_5 en solution dans Cl_4C, de $C_6H_{11}NH_2$ et C_4H_8ONH (morpholine) en solution benzénique. On trouve :

Substance	MR_D	P_∞	$\mu \times 10^{18}$
$C(NO_2)_4$	31,72	41,7	(0,71)
$CH(NO_2)_3$	25,01	177	2,71
N_2O_5	20	60	1,39
$C_6H_{11}NH_2$	30,5	65,7	1,32
C_4H_8ONH	23,59	75,3	1,58

On voit que $C(NO_2)_4$, ayant une grande polarisation atomique et un moment dipolaire presque nul, n'est sûrement pas un nitrite de $C(NO_2)_3^+$. Le moment de $CH(NO_2)_3$ est en accord avec sa structure tétraédrique ; les effets d'induction dans cette molécule sont plus petits que dans $CHCl_3$, sans doute à cause de la plus faible polarisabilité des atomes et de la position des groupements NO_2 dans leur rotation autour de la liaison qui les rattache à l'atome central. Le moment de $C_6H_{11}NH_2$ est du même ordre de grandeur que celui des alcoyl-amines primaires et le moment de la mor-

pholine correspond à la forme en Z qu'on a suggérée pour la molécule. Mme RUMPF-NORDMANN.

Moments dipolaires et structures de composés chlorés du germanium, du chrome, du sélénium et du tellure ; SMYTH C. P., GROSSMANN A. J. et GINSBURG S. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 192-195). — Détermination du moment dipolaire du monochlorogermane à l'état de vapeur et en solution, du chlorure de chromyle, du dichlorure de diphénylsélénium et du tétrachlorure de tellure. Le rapport du moment de $ClGeH_3$ à la valeur publiée précédemment de Cl_2GeH_2 montre que la grandeur relative de l'atome de germanium élimine l'effet d'induction entre les deux chlores. La valeur considérable du moment de la molécule montre que le moment de la liaison Cl-Ge est au moins 2 fois plus grand que celui de la liaison Ge-H. Le très petit moment du chlorure de chromyle montre que la liaison Cr-Cl est du même ordre de grandeur que le moment plus ou moins semi-polaire de CrO. Les grands moments trouvés pour le dichlorure de diphénylsélénium et le tétrachlorure de tellure, indiquent des structures tétraédriques dissymétriques pour leurs molécules. Les moments des liaisons Cl-Se et Cl-Te nécessaires pour produire de tels moments sont beaucoup plus grands que ceux qu'on a calculés d'après les différences d'électro-négativités entre les éléments.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Rotation moléculaire et polymorphisme des halogénures de butyle-t; BAKER W. O. et SMYTH C. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2798-2805). — On a étudié le polymorphisme du chlorure, du bromure et de l'iodure de butyle-*t* par mesures thermiques, optiques et diélectriques. On a interprété les phénomènes de dispersion, d'hystérésis et de surfusion au moyen de processus moléculaires possibles. On obtient des transformation à l'état solide de première espèce lorsqu'on surrefroidit avec une différence d'énergie libre relativement petite entre la phase stable et la phase métastable au-dessous du point de transformation. Les résultats de mesures diélectriques indiquent que le surrefroidissement peut dépendre du désordre moléculaire des molécules constituant la forme stable. La « préfusion » avant la transformation des solides est analogue à la préfusion observée pour les solides au voisinage du P. F. Le microscope polarisant permet d'établir une corrélation entre la symétrie du réseau, le degré de liberté de rotation moléculaire et permet de voir également que les cristaux isotropes trouvés précédemment pour beaucoup de molécules organiques au-delà de transformations polymorphes sont associés au développement de la liberté de rotation pour de telles transformations.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Une discussion du point de vue de la mécanique quantique des moments dipolaires du monochlorobenzène et du chlorure de vinyle; KETELAAR J. A. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 311-315). — La répartition des charges dans le monochlorobenzène et dans le chlorure de vinyle calculée par la mécanique quantique fournit une explication satisfaisante des différences apparentes dans le moment électrique partiel de la liaison C-Cl suivant que l'atome de Cl ne porte qu'une seule liaison, qu'il en porte plusieurs ou qu'il appartient à un noyau aromatique.

M. MARQUIS.

Moments dipolaires et structure moléculaire des méthyl- et éthylcarbonates; THOMSON C. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1118-1119). — Mesures faites en solution dans le benzène à 25° et calculs faits en tenant compte des effets d'induction des moments des modèles plans possibles pour ces molécules. La valeur calculée pour la configuration de moment minimum pour le méthylcarbonate est en accord avec la valeur expérimentale. La considération de l'éthylcarbonate est compliquée par la présence dans la molécule de 4 axes de rotation libre possibles, mais on pense que ceci se limite à la rotation des groupes méthyle terminaux autour de la liaison C-O la plus proche. Une cause d'anomalie possible dans les mesures de Kubo (*Sc. Pap. Tokyo*, 1936, **30**, 169 ; cf. *J. Phys.*, **8**, 113 **D.** et 1937, **32**, 129 ; cf. 1939, 38 **C. P.**) faites sur le carbonate de méthyle et le diméthoxyméthane à l'état de vapeur est indiquée : on montre en effet par le calcul des effets d'induction dans l'éther éthylique que ceux-ci sont suffisants pour expliquer la différence de moment entre les éthers méthylique et éthylique sans supposer aucun changement dans l'angle de valence de l'oxygène. A. GROSS.

Influence directrice du moment électrique sur la substitution dans le noyau benzénique; SVIRBELY W. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2555). — Vérification sur un grand nombre de composés de la règle suivant laquelle si le moment électrique d'un dérivé benzénique monosubstitué est plus grande que 2,07 *D*, le groupe substitué le plus proche sera en *méta* ; si le moment est $<$ 2,07 *D*, les groupes substitués seront en *o* et *p*. Mme RUMPF-NORDMANN.

Le benzyle, molécule oblique ; CADWELL C. et LEFÈVRE W. (*Nature*, 1939, **143**, 803). — La détermination des moments dipolaires du benzyle et de la phénanthraquinone dans divers solvants permet de supposer que ce corps : Ph-CO-CO-Ph présente une structure moléculaire telle que les 2 groupements (Ph-CO) soient dans deux plans sensiblement perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. A. LAVASTE.

Structure et fusion des cétones à longue chaîne; OLDHAM J. W. H. et UBBELOHDE A. R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 328-337). — Les points de fusion des cétones à longue chaîne dépendent de la position du dipôle CO dans la chaîne ; les points les plus élevés sont observés lorsqué CO est au niveau de celle-ci ou à une de ses extrémités. Les valeurs de la chaleur latente de fusion (et de l'accroissement correspondant d'entropie) ne suggèrent aucune modification fondamentale de la structure au cours du déplacement du groupe CO ; d'ailleurs des diagrammes des poudres faites aux rayons X montrent que la structure est très voisine celle des paraffines correspondantes. Ainsi les auteurs supposent que la variation du point de fusion est due à l'influence des couches de dipôles ; l'énergie d'activation nécessaire à la fusion serait fournie par des oscillations de torsion de la chaîne de carbone du cristal. B. VODAR.

Moment dipolaire des acides aminobenzoïques dans le dioxane; VAN BLARICOM L. et GILBERT E. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3238-3239).

Mme RUMPF-NORDMANN.

La détermination des moments dipolaires en phase vapeur. I. Appareil perfectionné; GROVES L. G. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1144-1147). — Description d'une hétérodyne employant des oscillateurs de Hartley identiques stabilisés, électroniquement couplés. Les fréquences résultantes sont constantes pour des bandes très larges à près de 5 cycles par million. La cellule de gaz est entourée d'une enveloppe de vapeur, et les changements de capacité dus à l'introduction du diélectrique gazeux sont mesurés à l'aide d'un condensateur à micromètre variable placé en parallèle. La fréquence de battement est observée comme une simple figure de Lissajous sur un oscillographe à rayons cathodiques utilisant le cycle à 50 périodes pour la mesure temps. — **II. Les moments des alkylbenzènes et des alkylcyclohexanes;** BAKER J. W. et GROVES L. G. (*Ibid.*, p. 1147-1150). — Les moments polaires du toluène, de l'éthyl, de l'isopropyl et du butylbenzène-tertiaire ont

été déterminés en phase vapeur par la méthode ci-dessus, ils sont respectivement 0,37, 0,58, 0, 65 et 0,70 D ; celui du *p*-tert-butyltoluène est 0,39 D, en bon accord avec la valeur 0,33 déduite des moments du toluène et du butylbenzène tertiaire. Tous les alkylcyclohexanes correspondants ont des moments nuls en phase vapeur.

A. GROSS.

Le magnétisme et l'étude des métaux; VOGT E. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 597-608). — La mesure de la susceptibilité magnétique des métaux et de leurs sels cristallisés donne des indications précieuses sur le degré d'ionisation du métal dans le réseau cristallin, elle indique par exemple que les éléments de transition de la famille du fer sont souvent partiellement ionisés à l'état cristallin. Elle permet, appliquée aux alliages, de préciser la nature des liaisons entre les constituants et leurs états électroniques. Elle permet aussi en liaison avec d'autres mesures de mettre en évidence la constitution des solutions de métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide. Cette solution se comporte comme un métal dilué et le métal y est complètement ionisé.

P. APPELL.

Susceptibilités magnétiques des oxydes, métalliques, spécialement ceux de chrome et du manganèse; BHATNAGAR S. S., CAMERON A., HARBARD E. H., KAPUR P. L., KING A. et PRAKASH B. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1433-1441). — Les valeurs obtenues pour les susceptibilités magnétiques des métaux de transition étant différentes, on montre ici qu'en prenant les meilleurs valeurs, le moment magnétique calculé à l'aide de la loi de Curie n'a pas de signification théorique, mais l'application de la modification de Weiss, aux oxydes de Cr et Mn donne des valeurs de moments magnétiques en accord avec la théorie et des mesures magnétiques pouvant être utilisées pour l'établissement des formules correctes des oxydes. On établit la possibilité de Cr quadrivalent dans un bioxyde hydraté. On a mesuré la susceptibilité des différents stades de décomposition de O_3Cr et on trouve une faible variation de la susceptibilité avec la composition des oxydes non stoechiométriques. O_9Cr_5 est ferromagnétique. Des échantillons d'oxyde chromique préparés par différentes méthodes présentent des susceptibilités légèrement différentes et on attribue ce fait à de petites quantités d'éléments gazeux adsorbés : O_2 et H_2 à 440° produisent des variations définies. On suppose que l'adsorption activée sur les oxydes est en liaison avec la réduction de O_2 adsorbé et on recommande les mesures magnétiques pour suivre les processus de surface sur les oxydes.

A. GROSS.

Recherches magnéto-chimiques. Complexes de métaux lourds de la phtalocyanine; SENFF H. et KLEMM W. (*J. prakt. Chem.*, 1939, **154**, 73-81). — Etude de la susceptibilité magnétique de divers complexes de la phtalocyanine obtenus à l'état pur par sublimation dans le vide ; $CoC_{32}H_{16}N_8$, $FeC_{32}H_{16}N_8$, $MnC_{32}H_{16}N_8$, $VOC_{32}H_{16}N_9$. Dans le complexe de vanadium le métal est tétravalent. Les combinaisons avec la pyridine et la quinoléine du complexe du fer sont diamagnétiques.

A. LAVASTE.

Influence de l'eau sur les constantes magnétiques des terres rares; CABRERA B. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 117-129). — Les constantes magnétiques des terres rares étudiées à l'état de poudres peuvent être largement influencées par l'adsorption d'eau. C'est ce facteur qui explique les divergences obtenues à partir de divers échantillons de O_3Sm_2, dont la teneur en eau a pu être déterminée par analyse directe. La présence d'eau provoque également une diminution de la constante magnétique des oxydes par rapport à celle des sulfates correspondants, ce qu'une étude précise a établi sur les composés des cathions Gd^{+++} et Dy^{+++}. Enfin des expériences faites sur $(SO_4)_3Tm_2$ font présumer que la constante positive qui intervient dans l'équation de variation thermique des oxydes et sulfates de quelques cathions (Tm^{+++}, Yb^{+++}) correspond seulement à l'eau contenue dans ces composés.

Y. MENAGER.

Activité optique et magnéto-optique du sulfate de nickel, α-hexahydraté, dans le spectre infrarouge court; INGERSOLL L. R., RUDNICK P. et SLACK F. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 672). — Mesures effectuées dans le domaine spectral de 0.6 à 2,0 m. Des anomalies ont été observées et pour le pouvoir rotatoire et pour la rotation magnéto-optique à 0,69 et 1,16 m.

M. HAÏSSINSKY.

Rotation magnétique des chlorures de praséodyme, de samarium et d'europium en solution aqueuse à 25°; MASON C. M., HICKEY J. W. et WILSON W. K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 95-99). — Détermination à 25° des rotations magnétiques des solutions aqueuses de molarité variable de Cl_3Pr, Cl_3Sm et Cl_3Eu pour les λ suivantes : 4810,5, 5460,7, 5893, 6362,4 et 6438,47 Å. On donne également les indices de réfraction de ces solutions aqueuses à 25°. On a calculé les constantes de Verdet ; par rapport à OH_2, celles de Cl_3Sm et Cl_3Eu sont positives tandis que celle de Cl_3Pr est négative. Calcul des rotations spécifique et moléculaire et étude de leur variation avec la concentration. On constate d'autre part l'anomalie suivante dans le cas de Eu ; le nombre de magnétons calculé par Van Vleck, puis par Schmidt, fait prévoir un pouvoir rotatoire magnéto-optique de l'ordre de celui de Ce et Pr, alors qu'il est de l'ordre de Sm ; par contre, on n'observe rien d'anormal pour Sm ou Pr.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Magnétisme et chimie organique; MÜLLER E. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 593-597). — Les solutions de radicaux libres d'azote ou de carbone sont paramagnétiques et le paramagnétisme d'un composé organique permet de déceler la présence de ces radicaux et de montrer qu'en particulier toutes les doubles liaisons existent en équilibre avec une forme tautomère constituant un radical double. De nombreux exemples sont donnés.

P. APPELL.

Mesures magnétiques sur l'hexaphényldigermane; SELWOOD P. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3168-3169). — Détermination de la susceptibilité magnétique de l'hexaphényldigermane pulvérisé à 20°, — 20°, — 40°, — 60°, — 80°, de sa constante de Curie $5,0 \times 10^{-3}$ et $\Delta = -150°$; pour le solide, la limite supérieure de dissociation est de 1 0/0. Etude d'une solution benzénique à 25° ; la limite supérieure de dissociation est alors de 20 0/0, il est donc évident qu'il n'y a pas en fait de dissociation.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Vue d'ensemble sur les différentes manifestations magnétiques ; leurs applications, en particulier en chimie inorganique; KLEMM W. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 583-592). — Récapitulation des rapports entre la structure électronique de l'atome, de l'ion, de la molécule, et sa susceptibilité magnétique. L'auteur s'élève contre l'opinion répandue que les mesures magnétiques sont délicates, coûteuses et difficiles à interpréter. Il donne des exemples simples d'utilisation pour l'étude de transformations allotropiques, de dissociations à l'état gazeux ou en solution. Les applications les plus importantes en chimie minérale sont les études de structure des complexes, de la nature des ions qui les composent et de leur liaison et aussi l'étude de la chimie des éléments de transition du groupe du fer avec la mise en évidence dans cette famille de la tendance des ions à mettre en commun

des électrons pour reconstituer les couches électroniques. P. APPELL.

Anisotropie diamagnétique des molécules organiques; LONSDALE K. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **171**, 541-567). — Les principales susceptibilités diamagnétiques des molécules simples de composés aliphatiques et aromatiques ont été mesurées et rapportées si possible à leurs dimensions, à leur configuration électronique, aux polarisations optiques, à la biréfringence magnétique et autres propriétés physiques. On trouve que pour des composés à longue chaîne contenant peu ou pas de liaisons multiples, la susceptibilité diamagnétique maximum et la réfraction maximum correspondent à la longueur de la molécule. Pour les molécules en couche ces termes se trouvent dans le plan moyen de la couche, en direction de la plus grande dimension. L'un et l'autre type de composé présentent une biréfringence magnétique négative. Dans les molécules aliphatiqnes contenant les groupes acétate ou acide, ou des chaînes à liaisons simples et doubles conjuguées, ces groupes tendent à devenir plans et ont une susceptibilité diamagnétique anormalement grande, perpendiculaire au plan du groupe. L'anisotropie magnétique est alors de signe opposé à celle des structures en couche aliphatiques contenant seulement des liaisons simples mais analogue à celle des molécules aromatiques. Les molécules aromatiques avec chaînes latérales aliphatiques ont une anisotropie magnétique plus grande que celle que l'on peut attendre pour la partie aromatique de la molécule seule. Pour toutes ces substances la susceptibilité anormalement grande correspond en direction au minimum de polarisation optique. Elle présentent souvent une biréfringence magnétique grande et positive. A. GROSS.

Structure du benzyle; KNAGGS I. et LONSDALE K. (*Nature*, 1939, **143**, 1023-1024). — L'analyse aux rayons X et les mesures magnétiques effectuées sur le benzyle cristallisé permettent de conclure que le benzyle a une molécule gauche, conformement aux déductions de Cadwell et Le Fèvre basées sur la mesure du moment dipolaire. (Cf. **C. P.** p. 66). A. LAVASTE.

Stéréochimie de composés minéraux complexes. IV. L'introduction de molécules organiques racémiques dans des ions complexes optiquement actifs de cobalt et de chrome; BAILAR J. C., Jr, STIEGMAN C. A., BALTHIS J. H., Jr et HUFFMAN E. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2402-2404). — Les auteurs ont étudié la possibilité d'emploi des ions complexes optiquement actifs de Co et Cr pour la résolution de diamines, d'acides dibasiques et d'acides aminés. Ils n'ont pas obtenu de résultats positifs. Ils donnent une méthode perfectionnée de préparation du chlorure de cobaltidipropylène diammine. On a étudié la réaction des sels chromiques lutéo avec la phénylalanine, type de réaction, qui semble être nouveau et amène à la formation de dichrome-dioltétraphénylalanine. L'insolubilité de ce composé suggère la possibilité d'emploi pour la séparation de la phénylalanine d'avec d'autres aminoacides. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Pouvoir rotatoire du lactate de zinc; MACLAY W. D., HANN R. M. et HUDSON C. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3234-3235). — Les auteurs donnent la valeur : $[\alpha]_D^{20} = -9°,2 + 0,4\,(c)$ en solution aqueuse pour le dihydrate du lactate *l* de zinc.
M[me] RUMPF-NORDMANN.

Sur la synthèse dissymétrique relative et la dispersion rotatoire des cobalticomplexes des aminoacides; LIFSCHITZ I. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 785-799). — Brève description des méthodes employées pour étudier la synthèse dissymétrique relative lors de la formation de cobalticomplexes à partir de Liganden et de combinaisons inactives du cobalt. Un critérium général qui aurait permis, à partir d'une mesure polarimétrique, de conclure à une activité partielle ou totale n'a pu être établi. On décrit la préparation et la décomposition de complexes (Co en_2 ams)O_2 dans lesquels ams est un aminoacide optiquement actif. On étudie sur cette série le comportement polarimétrique en fonction de la synthèse dissymétrique relative et les relations entre la dispersion rotatoire et la constitution.
(Texte en allemand.) P. APPELL.

L'absorption des mélanges solides O_2-N_2 et O_2-Ar dans la région de 2400-2800 Å; PRIKHOTKO A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 913-934). — Les spectres ont été pris à la température de l'hydrogène liquide sur des cristaux transparents. On trouve que les spectres des mélanges coïncident avec le spectre d'absorption de l'oxygène solide et en tenant compte de leur structure générale qu'ils sont identiques au spectre d'absorption de l'oxygène gazeux à haute pression : il se passe dans le cristal un phénomène analogue à la dissociation des gaz. L'énergie de dissociation de l'oxygène dans le gaz est calculée à partir des résultats spectrographiques et aux limites des erreurs d'extrapolation près, elle coïncide avec l'énergie de dissociation dans le gaz. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Spectre d'absorption du benzène lourd entre 2730 et 2250 Å; SPONER H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 683). — Le spectre de C_6D_6 est constitué par une série de bandes dont on décrit la structure et dont on donne l'interprétation. M. HAÏSSINSKY.

L'absorption de benzènes substitués dans l'ultraviolet; SKLAR A. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1120). — La faible bande de C_6H_6 à 2600 Å est renforcée considérablement par certaines substitutions, propablement par suite de la migration d'un électron π de la substitution vers l'anneau. L'intensité de cette bande est proportionnelle à celle de la bande 2000 Å.
M. HAÏSSINSKY.

Spectre d'absorption ultra-violet du 1-3 cyclohexadiène; HENRI V. et PICKETT L. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 439-440). — L'intense absorption du 1-3 cyclohexadiène dans la région 35.000 à 45.000 cm^{-1} a été mesurée en phase vapeur en solution dans l'hexane et les différences de fréquences caractéristiques de la bande ont été notées. Les valeurs des longueurs d'oscillateurs obtenues à partir de ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques, mais la valeur de f trouvée à partir de la solution est en meilleur accord que celle calculée à partir de la vapeur si l'on n'applique pas la correction de Lorenz-Lorentz.
A. GROSS.

Spectres d'absorption ultraviolette de quelques dérivés du 1.2-benzanthracène; JONES R. N. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 148-152). — Etude de l'absorption ultraviolette du 1.2-benzanthracène et des 1'-méthyl-, 7-méthyl, 6.7-diméthyl, 6.7-cyclopenteno-, 4-méthyl, 5-méthyl, 6-méthyl, 6-isopropyl, 8-méthyl, 9-méthyl, 10-méthyl, 10-isopropyl, 5.8-diméthyl, 5.6-cyclopenteno, 5.10-diméthyl, 8.10-diméthyl, 9.10-diméthyl-benzanthracènes, du cholanthrène, du 3.4-benzopyrène, du 20-méthylcholanthrène. On constate que la bathochromie de la bande la plus intense est liée à l'activité carcinogène des hydrocarbures. Le spectre du 1'.9-méthylène-1.2-benzanthracène diffère de celui des autres dérivés, ce qui doit tenir à un empêchement stérique dans la molécule. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Spectres d'absorption. III. Les spectres de l'anthracène de l'octahydroanthracène et du

perhydroanthracène, dans l'ultraviolet; Heertjes P. M. et Waterman H. I. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 189-191). — L'examen du spectre de l'octahydroanthracène paraît confirmer la formule proposée par Schroeter pour ce composé : deux groupes butyle, fixés en ortho sur le noyau benzénique. H. GUÉRIN.

Le spectre d'absorption de l'acétone lourde en solution dans l'hexane; Korchagin L. W. et Pjontkowskaja M. A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 881-884). — Etude faite dans le proche ultraviolet, il n'y a aucune différence avec le spectre de l'acétone ordinaire. Discussion sur les causes de cette similitude. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Etude spectrale sur les arylamines et leurs chlorhydrates; Wohl Mlle A. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1312-1319). — Etude de l'absorption dans l'ultraviolet des chlorhydrates d'amines suivantes : aniline, *o*- et *p*-toluidines, *o*- et *p*-anisidines, acides *o*- et *p*-aminobenzoïques, dans diverses solutions afin d'étudier la dissociation :



$$ArNH_2.ClH \rightleftarrows ArNH_2 + ClH$$

qui résulte de leur dissolution. On vérifie que le degré de dissociation étant fonction de l'acidité du solvant, de la concentration de la solution en chlorhydrate de base et de la position des fonctions se trouvant sur le noyau de l'arylamine. H. GUÉRIN.

L'absorption dans l'ultra-violet des sels de diazonium; Wohl Mlle A. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1319-1324). — Les déterminations spectrales effectuées sur des solutions aqueuses des sulfates de benzène diazonium de *p*- et *o*-méthoxybenzènediazonium, de *p* et *o*-méthoxybenzènediazonium, de *o*-, *m*- et *p*-toluènediazonium et de β-naphtalènediazonium montrent que d'une part contrairement à l'hypothèse de Ikuzo-Fukushima et Masao Horio les substitutions en ortho, méta et para changent les spectres d'absorption des sels de diazonium et que d'autre part il n'y a pas de bande caractéristique de la fonction diazonium contrairement à ce qu'indiquait Hantzsch. H. GUÉRIN.

Sur la notion du chromophore; Kortüm G. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 369-370). — Explication de la théorie des chromophores par la théorie électronique, l'auteur pense que les phénomènes d'absorption lumineuse dépendent de l'arrangement des électrons *p* de l'ensemble de la molécule. A. LAVASTE.

Sur l'attribution des bandes électroniques dans les spectres des solutions. II. Absorption de la lumière par les composés nitrés et les oximes aliphatiques; Kortüm G. (*Z. phys. Chem.* 1939, **43 B**, 271-291). — Mesures sur des composés nitrés et des oximes : nitrométhane, tétranitrométhane, phénylnitrométhane, dinitrométhane potassium, nitroforme potassium, acétoxime dans l'eau et la soude, acide méthazonique, etc. Pour les dérivés nitrés aromatiques, les deux chromophores C_6H_5 et NO_2 réagissent l'un sur l'autre, sans qu'il soit possible de dire nettement qu'il existe un seul système d'électrons *p* pour la molécule tout entière. Au contraire, dans d'autres cas (anions des composés nitrés, par exemple) il est possible d'affirmer qu'une seule des structures limites existe, au moins pendant quelque temps. **III. Absorption de la lumière par les acides nitreux et nitrique, leurs esters et sels;** Id., (*Ibid.*, **43 B**, 418-431). — Etude des solutions suivantes : NO_2Na dans HONa ; NO_2H dans ClH étendu ; NO_3K dans l'eau ; NO_3H et $NO_3C_2H_5$ dans le dioxane ; $NO_3C_2H_5$ dans l'eau. Les spectres obtenus comprennent, comme ceux des dérivés nitroso et nitrés, une bande faible de grande longueur d'onde et une bande intense de faible longueur d'onde, attribuables respectivement à une excitation et à la décomposition de la molécule. La position de la première bande est en relation avec l'équilibre tautomérique des deux formes de l'acide nitreux (remaniement des électrons *p*). Des considérations analogues à celles développées antérieurement sont indiquées pour les différentes structures électromères, les énergies de résonance, etc. E. DARMOIS.

Le spectre d'absorption du chlorure de nitrosyle; Goodeve C. F. et Katz S. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 432-444). — La courbe des coefficients d'extinction du chlorure de nitrosyle a été établie dans le visible et l'ultra-violet, 11 bandes ont été observées. Quatre de celles-ci dans l'ultra-violet et le bleu sont attribuées aux transitions courbes d'énergie potentielle supérieures du type répulsion. Les bandes restant dans le vert et le jaune sont du type trouvé pour les transitions aux niveaux de vibration dans un état excité stable ou partiellement stable. Cet état excité paraît provenir d'un niveau jusqu'ici inconnu de la molécule NO. Ces dernières bandes n'ont pas de structure fine et sont presque symétriques. On propose un classement qui est en accord avec les observations faites sur l'influence de la température. A. GROSS.

Preuve de l'existence d'un iodure de sélénium Mc Cullongh J. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3401-3402). — Des spectres d'absorption comparés de solutions de I_2 dans S_2C et de Se dans S_2C d'une part, du mélange de ces solutions d'autre part, entre 7000 et 4200 Å mettent en évidence l'existence d'un nouveau composé absorbant entre 4200 et 4500 Å, composé qui doit être un iodure de sélénium. Le corps formé dans ces conditions (en solution dans S_2C) doit répondre à la formule I_2Se_n, *n* n'ayant pu encore être déterminé. Mme RUMPF-NORDMANN.

Les spectres d'absorption et les électrons optiques des ions trivalents des terres rares; Dolejsek V. et Zadkevic C. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 196-210). — L'étude de l'influence exercée par le solvant sur la position spectrale des bandes d'absorption des solutions des sels de Pr et de Nd montre la validité de la théorie de Scheibe dans le cas des cathions. Les valeurs des déplacements des bandes vers la partie rouge du spectre provoqués par la diminution du moment dipolaire du solvant sont du même ordre pour les 2 terres rares et sont beaucoup plus faibles que pour d'autres substances. En se basant sur la théorie de Scheibe, ce phénomène est expliqué par la faible déformabilité des chromophores. Les élargissements des bandes qui accompagnent leurs déplacements vers le rouge sont expliqués d'une manière analogue à ces déplacements. La finesse des bandes d'absorption des sels des terres rares doit, elle aussi être due à la faible déformabilité des chromophores. L'étude du déplacement et de l'élargissement des bandes amène à la conclusion que les électrons optiques des ions trivalents des éléments des terres rares sont protégés contre l'influence des champs électriques extérieurs. Les valeurs obtenues pour les nombres de magnétisation des sels de terres rares montrent que les électrons optiques de leurs ions trivalents sont le *f* électrons 4 *f* et *F*. Hund pense que ces électrons 4 – sont les électrons extérieurs de ces ions. Les observations des auteurs s'opposent à cette affirmation et montrent au contraire que si les électrons 4 *f* constituent les électrons optiques des ions trivalents des éléments des terres rares, ils doivent être placés à l'intérieur des

ions. Les bandes nouvelles découvertes dans les spectres d'absorption ultraviolette de certaines solutions de sels de Pr et de Nd ne peuvent pas appartenir à leurs ions trivalents et doivent avoir comme chromophore des ions complexes ou des solvates définis.

(Texte en français.) M. MARQUIS.

Polarisation et changement de couleur par adsorption sur des substances superficiellement actives. II; WEITZ E. et SCHMIDT F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 2099-2107). — Les changements de couleur observés sont dus au fait que des molécules non polaires deviennent par adsorption, hétéropolaires, grâce à l'excès de charge électrique de l'adsorbant. Les exemples traités antérieurement concernaient des substances incolores devenant colorées par adsorption ; on donne ici des exemples de cas inverses tels que celui des iodoalcoylates de quinoléine, qui se décolorent par adsorption sur gel de silice ou O_3Al_2. Cas de I_2Hg, Br_2Cu, I_3W, etc... Changements de couleur d'un certain nombre de composés organiques contenant chromophore et auxochrome, introduits en solution benzénique selon la méthode de la chromatographie, sur gel de silice ou O_3Al_2 : *p*-nitrosodiméthylaniline, *p*-nitraniline, acide picrique, dinitro-3.3'-benzidine, aminoanthraquinones, cétone de Michler, auramine, aminoazobenzène, indigo, naphtazarine, quinizarine, etc...

J. LENOIR.

Absorption lumineuse des composés organiques et nature des liaisons non saturées; BURAWOY A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1177-1188). — On montre d'abord que deux types différents de groupes produisant deux types différents de bandes d'absorption entre 2000 et 8000 Å sont responsables de l'absorption de tous les composés organiques : 1° les liaisons multiples à l'état de radical (I) et les atomes non saturés de mono-radicaux libres tels que le triphénylméthyle (chromophores *R*-bandes *R*) ; 2° les systèmes conjugués (II) (chromophores *K*-bandes *K*) :



(I) $E - E'$ (II) $A\cdot(CH:CH)_n\,CH:B$



$A = R,\ OR,\ SR,\ N_2R,\ O-,\ S-,\ NR-$



$B = CR_2,\ NR,\ O,\ \overset{+}{N}R_2,\ \overset{+}{S}R$

On conclut que les composés organiques contenant des liaisons multiples représentent l'équilibre entre les molécules électro-isomères, c'est-à-dire les molécules de même structure atomique, mais de structure électronique différente. Ils peuvent apparaître comme des bi-radicaux (III) ou des molécules à systèmes conjugués « perfectionnés » (IV) ou comme des molécules saturées avec doubles liaisons réelles :



(III) $E = E' - E'' - E'''$



(IV) $E = E' - E'' = E'''$





(V) $E = E' - E'' = E'''$

Les deux premiers états contiennent les chromophores responsables des bandes entre 2000 et 8000 Å, les molécules saturées n'absorbant pas dans cette région. Ceci est en accord avec d'autres propriétés des liaisons non saturées. A. GROSS.

Effets des ions des séries lyotropes sur les spectres d'absorption infrarouge de l'eau ; BUSWELL A. M., GORE R. C. et RODEBUSH W. H. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1181-1184). — Effet des sels suivants : SCNK, ClK, NO_3K, BrK, IK, sur le spectre d'absorption infrarouge de l'eau dans la région de longueur d'onde 3 μ, l'idée directrice étant de vérifier que les phénomènes lyotropes sont l'effet des ions sur le milieu dispersant du solvant et que la bande d'absorption $\lambda = 3\,\mu$ environ serait vite déplacée. Les premiers résultats semblent confirmer cette hypothèse mais demandent des vérifications, qui sont en cours d'essais.

P. HENRY.

Le spectre rotationnel pur dans l'infrarouge lointain et la structure moléculaire de la vapeur d'eau lourde; FUSON N., RANDALL H. M. et DENNISON D. M. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 590). — Etude avec un spectrographe enregistreur de grande ouverture dans la région de 23 μ à 135 μ. On a calculé les niveaux d'énergie de rotation. M. HAÏSSINSKY.

Etude de l'absorption infrarouge. VIII. Acide azothydrique ; BUSWELL A. M., MC MILLAN G. W., RODEBUSH W. H. et WALL F. T. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2809-2812). — Emploi d'un spectromètre décrit précédemment (*J. Chem. phys.*, 1937, **5**, 501). Etude infrarouge des acides azothydrique et deutéroazothydrique, obtenus repectivement en faisant tomber SO_4H_2 sur N_3K et en agitant une solution de N_3H dans Cl_4C avec OD_2 à 99 0/0. Les auteurs analysent les spectrogrammes obtenus et cherchent les preuves de l'existence de liaisons hydrogène. On attribue certaines particularités des fréquences de liaisons hydrogène au caractère non linéaire de la molécule d'acide azothydrique.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Fréquences d'oscillation des nitrites; WILLIAMS D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2987-2990). — Etude de l'absorption dans l'infra-rouge de NO_2Na et NO_2K entre 6 et 16 μ ; on observe des bandes d'absorption pour 7,6, 8,2 et 13,3 μ. On interprète ces bandes comme provenant des vibrations fondamentales du groupement NO_2^-. On discute des valeurs des constantes de force et des angles de valence de NO_2^- d'après l'approximation champ-force-centre qui ne semble pas satisfaisante pour les nitrites. Discussion du spectre de l'acide nitrique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Spectre d'absorption infra-rouge du trifluorure de bore; GAGE D. M. et BARKERS E. F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 455-459). — Etude faite avec une haute résolution de 400 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}. Les bandes actives fondamentales ν_2, ν_3 et ν_4 et l'harmonique $2\nu_3$ ont été étudiés. La parallèle fondamentale ν_2 a été partiellement résolue et on trouve 79×10^{-30} comme valeur du moment d'inertie. La distance FB est $1{,}29 \times 10^{-8}$ cm. L'effet d'isotope dû aux deux isotopes du bore a été observé dans toutes les bandes. On montre que l'aspect des bandes ν_4 et $2\nu_3$ est fortement influencé par l'interaction entre la vibration et la rotation. A. GROSS.

Spectres infra-rouge et Raman des molécules polyatomiques. IX. Diméthylacétylène C_4H_{10}; CRAWFORD B. L. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 555-562). — On a mesuré le spectre de C_4H_6 gazeux de 2 à 24 μ et étudié le spectre Raman du liquide. L'analyse des résultats permet la détermination des fréquences fondamentales de la molécule. Ces fréquences sont étroitement liées à la fonction potentielle valence-force dans laquelle les constantes de force du groupe méthyle sont celles précédemment déterminées pour l'éthane.

A. GROSS.

Structure de la molécule du tétrachloroéthylène; DUCHESNE J. et PARODI M. (*Nature*, 1939 **144**, 382). — Etude du spectre d'absorption du tétrachloroéthylène dans l'infra-rouge. On a 2 bandes, à 387 cm^{-1} et 332 cm^{-1}. Dans ce spectre les fréquences ne sont pas, comme on le croyait, liées entre elles par une fonction potentielle simple. J. LENOIR.

Etude de l'absorption infra-rouge de quelques glycols et éthoxyalcools; WALL F. T. et CLAUSSEN W. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2679-2683). — Etude des spectres d'absorption infrarouge de solu-

tions dans Cl_4C des corps suivants : éthylène-glycol, propylène-glycol, butylène-glycol, pentaméthylène-glycol, hexaméthylène-glycol, décaméthylène-glycol, octadécaméthylène-glycol, éthoxy-2-éthanol-1, éthoxy-3-propanol-1, éthoxy-4-butanol-1, éthoxy-5-pentanol-1 aux environs de 2,8 μ. On en conclut que les éthoxy-alcools peuvent s'associer avec formation intermédiaire de liaisons hydrogène intramoléculaires. Les propanol et butanol substitués peuvent donc former des noyaux stables alors que l'éthoxyéthanol ne le peut pas. Les glycols donnent également des preuves de la formation de liaisons hydrogène, mais rien de concluant ne peut être tiré pour ces corps à cause de leur solubilité très limitée. Mme RUMPF-NORDMANN.

Le spectre d'absorption infra-rouge de la vapeur de phénol; WILLIAMS V., HERMAN H. C. et HOFSTADTER R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 684). — Domaine d'exploration de 1 à 13 μ, à 93° et 164° C et sous 14 et 19 mm. de pression. Une partie plus limitée du spectre a été étudiée également sous 180 mm. Les courbes d'absorption n'indiquent pas la présence des bandes caractéristiques du phénol solide et liquide. On a donc obtenu le spectre des molécules simples. On a décelé la présence d'une bande aiguë à 8 μ et une bande relativement large à 8,5 μ. M. HAÏSSINSKY.

La bande infra-rouge à 7525 Å de l'acide formique; THOMPSON H. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 453-455). — Bande hybride dans laquelle la composante du type perpendiculaire est la plus intense. Les principaux points de la structure rotationnelle ont été mesurés et à l'aide d'hypothèses convenables on trouve la valeur 10,33 × 10 g. cm² pour le petit moment d'inertie. La structure est identique à celle de la bande harmonique inférieure voisine à 9801 Å. A. GROSS.

Spectres de vibration et structure moléculaire. VII. Etude des vapeurs de quelques acides gras dans l'infra-rouge lointain; HERMAN R. C. et HOFSTADTER R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 460-464). — Les spectres du monomère et du dimère des vapeurs de CD_3COOD, CD_3COOH, C_2H_5COOH et C_2H_5COOD ont été obtenus dans l'infrarouge lointain avec un spectrographe à quartz. L'association C_2H_5COOD a été étudiée et la valeur de la chaleur d'association obtenue est 7000 calories par molécule par liaison. A. GROSS.

Nouvelles études sur les spectres d'absorption dans l'infra-rouge des acides gras; HERMAN R. C. et HOFSTADTER R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 683).

Le spectre d'absorption infra-rouge de la méthylamine; OWENS R. G. et BARKER E. F. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1119). — Domaine d'exploration de 2,9 à 20 μ. 14 bandes ont été observées, dont 12 sont attribuées aux vibrations fondamentales de la molécule. Les fréquences observées pour ce gaz sont en accord avec celles qui ont été mesurées par Kohlrausch pour le liquide. M. HAÏSSINSKY.

Le spectre d'absorption infra-rouge des vapeurs de méthylamine; CLEAVES A. P. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1113). — Mesures dans la région de 2 à 10 μ. M. HAÏSSINSKY.

L'absorption de la vapeur de méthylamine dans l'infra-rouge photographique; BONNER L. G., CLEAVES A. P. et SPONER H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1113). — Mesures dans la région de 6000 et 12000 Å. Des bandes ont été trouvées à 10330, 9940 et 7940 Å et, probablement, des bandes faibles à 10120 et au delà de 11800 Å. Les moments d'inertie sont environ 8.10^{-40} et 40.10^{-40} g./cm². Pas de libre rotation dans la molécule. M. HAÏSSINSKY.

Spectre infra-rouge de la méthylamine; THOMPSON H. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 448-452). — Etude faite entre 7000 et 12000 Å avec une faible dispersion. La structure vibrationnelle d'une bande située à 9950 Å a été examinée avec une dispersion plus forte. La bande est du type perpendiculaire et l'analyse conduit pour les constantes structurales moléculaires à des valeurs qui sont en accord avec celles obtenues autrement soit $r_{CN} \backsim 1,47$ Å, $r_{NH} \backsim 1,02$ Å, C–N̂–H = 108° avec un groupe méthyle tétrahédral. La rotation interne de la molécule n'est pas mise en évidence. A. GROSS.

Spectre d'absorption infra-rouge de la méthylamine en phase vapeur; CLEAVES A. P. et PLYLER E. K. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 563-569). — Mesures faites entre 2 et 18 μ avec une cellule de 18 cm. de longueur sous des pressions de 2 à 55 cm. 90 bandes ont été examinées, 9 d'entre elles sont attribuées aux fréquences fondamentales. La courbure des vibrations des 2 groupes donnent naissance à plusieurs bandes dans la région de 6/8 μ; de ce fait il est difficile de localiser les centres et de déterminer les types de bandes dans cette région. Trois bandes provenant des vibrations C–H se trouvent entre 3,0 et 3,6 μ. Il y a une bande due à la vibration de valence parallèle à N–H à 2,98 μ. La bande la plus intense du spectre est à 12,9 μ et résulte d'une courbure de vibration des atomes H_2 dans le groupe amino. La vibration parallèle entre les groupes méthyle et amino donne naissance à une bande intense à 9,56 μ qui est une bande parallèle ayant une branche zéro intense et pointue. Une bande également due à une courbure de vibration dans le groupe amino est observée à 16 μ et à partir de la courbe expérimentale on ne peut dire si elle est parallèle ou perpendiculaire. Les autres bandes sont attribuées aux harmoniques et combinaisons d'harmoniques. A. GROSS.

Etude de l'absorption infra-rouge. IX. Liaison hydrogène dans les composés de l'azote; BUSWELL A. M., DOWNING J. R. et RODEBUSH W. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3252-3256). — Etude des spectres infra-rouges (région 2,8 à 4 μ) de la pivaloïne, la benzoïne, la monoxime de benzile *trans* et *cis*, l'aniline, la méthyl-2-nitro-2-acétanilide dans Cl_4C, des mélanges à 50 0/0 de pyrrole-di-*n*-butylamine et pyrrol-pyridine, d'un ester de glycocolle, de la benzènesulfonamide de la cyclohexylamine dans Cl_4C. On trouve que l'absorption due au groupement N–H est plus faible que celle du groupement O–H et qu'il n'y a plus grande variabilité dans les fréquences caractéristiques. L'absorption infra-rouge est un moins bon critère pour la liaison N–H que pour O–H. L'absorption caractéristique produite par l'association de molécules contenant la liaison peptidique peut être due à de l'énolisation de l'hydrogène. Mme RUMPF-NORDMANN.

Bandes de vibration-rotation de quelques molécules dans l'infra-rouge photographique; THOMPSON H. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 441-447). — L'absorption infra-rouge de quelques corps (méthylmercaptan, α-méthylhydroxylamine, nitrite de méthyle, formiate de méthyle, éther diméthylique, formiamide, fluorure de méthyle, chlorure de méthyle, bromure de méthyle et iodure de méthyle) a été mesurée de 7000 à 12000 Å avec une faible dispersion. Les bandes intenses ont été étudiées à nouveau avec une plus grande dispersion. Quelques bandes des spectres des halogénures de méthyle ont été analysées. Une bande parallèle du fluorure de méthyle permet d'évaluer un moment d'inertie de $33,7 \times 10^{-40}$ g./cm². L'espace entre les branches Q dans les types de bandes perpendiculaires semble

variable et d'autres particularités indiquent que la théorie simple nécessite des modifications.

A. GROSS

Spectres d'absorption infra-rouges de quelques acides organiques, du dibenzoylméthane et de molécules semblables; WALL F. T. et CLAUSSEN W. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2812-2815). — Etude des spectres infra-rouges de l'acide acétique et de l'acide deutéroacétique, de l'acide benzoïque et de l'acide propionique dans la région 3 à 5 μ, région de la liaison hydrogène et interprétation des résultats d'après leurs structures. Etude des acides diéthylmalonique et azélaïque, du dibenzoylméthane. Le spectre de ce dernier corps semble indiquer qu'il subit une énolisation, suivie de l'établissement d'une liaison hydrogène.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude infra-rouge de la molécule de porphyrine; VESTLING C. S. et DOWNING J. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3511-3513). — Etude entre 2,6 et 4 μ de l'absorption du triméthyl-3.4'.5-dicarbéthoxy-5'.4-bromo-5'-dipyrrylméthène, du tétraméthyl-3.5.3'.5'-dicarbéthoxy-4.4'-dipyrylméthène, du complexe de cuivre du premier de ces dipyrrylméthènes, de l'étioporphyrine I et de l'étiohémine I. Le remplacement des hydrogènes acides par des atomes métalliques élimine l'absorption N-H dans les dipyrrylméthènes et l'étioporphyrine I. Discussion de la possibilité de liaison N-H-N de ces composés.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Contribution à la connaissance du peroxyde d'hydrogène et de ses derivés. III. Sur le spectre Raman O_2D_2 et O_2DH; FEHER F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1778-1788). — La fréquence 877 cm^{-1}, présente dans les composés O_2H_2, O_2DH, O_2D_2, correspond à l'oscillation de la valence O-O. La fréquence 1421 cm^{-1} correspond à une oscillation de déformation. Le spectre de O_2DH résulte de l'addition de ceux de O_2H_2 et O_2D_2. La comparaison des spectres des peroxydes montre que les 3 fréquences trouvées pour O_2D_2 et O_2H_2 constituent le spectre Raman complet (abstraction faite de l'oscillation de l'axe O-O).

J. LENOIR.

Spectres Raman de l'acide nitrique en solution dans l'éther et le chloroforme; DESMAROUX J., CHÉDIN J. et DALMON R. (*C. R.*, 1939, **209**, 455-457). — Les spectres Raman de NO_3H pur et de ses solutions éthérée et chloroformique ont été déterminées en prenant comme radiations excitatrices les radiations 4046 Å et 4358 Å du Hg. Les résultats montrent que la bande 3300 cm^{-1} (vibration propre de l'oscillateur OH de la molécule NO_2-OH), intense dans les spectres de NO_3H et de la solution chloroformique, disparaît complètement dans la solution éthérée. Ce fait est lié à l'absence de pouvoir nitrant de cette dernière solution et peut être expliqué par la formation d'une association $\begin{smallmatrix}-CH_2\\-CH_2\end{smallmatrix}>O\text{-}H\text{-}O\text{-}NO_2$, H de NO_2OH partageant ses 2 électrons entre les 2 atomes O de l'éther et de l'acide.

Y. MENAGER.

Spectre Raman du triméthyl-antimoine; ROSENBAUM E. J. et ASHFORD T. A. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 554). — Corps préparé par la réaction de Grignard entre Cl_3Sb et ICH_3 et fractionnement dans le vide. Exposition 8 heures avec un filtre. Intensités estimées visuellement.

A. GROSS.

Etudes sur l'effet Raman : esters de l'acide borique; KAHOVEC L. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 109-118). — Nouvelles mesures sur les spectres des triesters des alcools méthylique, éthylique, butyliques *n*, iso, sec, tertiaire. Listes de fréquences, dessins de spectres. On réfute les objections de Milone (*Gazz.*, 1938).

E. DARMOIS.

Effet Raman de solutions de nitrate de samarium; SIBAIYA L. et VENKATARAMIAH H. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 381). — Une solution diluée (à 8 0/0) du nitrate de samarium ne présente au spectre Raman que la fréquence des nitrates à 1047 cm^{-1}, les bandes de OH_2 et les bandes caractéristiques de fluorescence de Sm avec les intensités maxima à 115000, 5960, 6030 et 5390 Å. Avec des solutions concentrées (à 40 0/0) on observe 3 nouvelles bandes dont les déplacements sont de 950, 680 et 277 cm^{-1} et qui sont interprétés comme un effet Raman *électronique* de l'ion Sm^{+++}.

M. HAÏSSINSKY.

Spectres Raman d'acétylènes. II. Déplacements et facteurs de dépolarisation pour le phénylacétylène et ses dérivés du type $C_6H_5C{\equiv}CR$; MURRAY M. J. et CLEVELAND F. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3546-3549). — Détermination des fréquences des raies Raman et des facteurs de dépolarisation pour 12 composés acétyléniques du type $C_6H_5C{\equiv}CR$, *R* étant H, Cl, CH_3, C_2H_5, CH_2OH, CH_2Cl, CH_2Br, CH_2CH_2OH, CH_2CH_2Cl, $CHOHCH_3$, $CH_2C_6H_5$ et $CH_2CH_2CH_2Cl$. Les deux raies voisines autour de 2200 cm^{-1} ont les mêmes facteurs de dépolarisation ce qui indique qu'une fréquence ne correspond pas à la symétrique et l'autre à l'asymétrique, comme Glockler et Davis l'avaient admis pour le diméthylacétylène.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes sur l'effet Raman. XCVII. Benzènes polysubstitués. XII. Observations sur les dérivés para; PAULSEN O. (*Sitzungsberichte II b.*, 1939, **147**, 320-343). — On détermine les facteurs de polarisation dans les spectres Raman des dérivés suivants : toluènes et anisols substitués en para, X-C_6H_4-CH_3 et X-C_6H_4-OCH_3, avec X = NH_2, OH, OCH_3, CH_3, F, Cl, Br, I; *p*-dichlorobenzène, *p*-chloraniline, *p*-chlorobromobenzène. On a d'autre part étudié les spectre Raman des corps suivants, à l'état pulvérulent : hydroquinone, *p*-phénylènediamine, *p*-diiodobenzène, *p*-aminophénol, *p*-iodaniline. Les valeurs trouvées pour les fréquences confirment la règle de Kohlrausch : dans le spectre de tout dérivé para X-C_6H_4-Y on trouve 2 raies *e* et *e'*, dont l'une existe aussi dans le spectre de C_6H_5-X et l'autre dans celui de C_6H_5Y. — **XCVIII. Benzènes polysubstitués. XIII. Analyse des spectres « para »**; KOHLRAUSCH K. W. F. et PAULSEN O. (*Ibid.*, 1939, **147**, 344-365). — Comparaison des spectres observés avec ceux que laisse prévoir le raisonnement fondé sur la symétrie des formes d'oscillation de la chaîne moléculaire. Etude de la fréquence de déformation des CH des dérivés para. Variation de fréquence prévue et observée pour benzène C_6H_6 → dérivé para $C_6H_4X_2$ → radical benzénique C_6H_4.

J. LENOIR.

La structure du p-diphénylbenzène et son spectre Raman; MUKERJI S. K. et SINGH L. (*Nature*, 1939, **144**, 382-383). — On a obtenu le spectre Raman du *p*-diphénylbenzène à l'état solide ; on indique les fréquences de 24 raies. Toutes les fréquences du diphényle se retrouvent ici, comme prévu. On est conduit à admettre que la molécule du *p*-diphénylbenzène est plane.

J. LENOIR.

Structure fine des raies Raman du tétrachlorure de carbone; MENZIES A. C. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 88-93). — Les intensités dans la structure fine des raies Raman correspondant à la vibration symétrique de Cl_4C ont été examinées quantitativement et sont en accord avec l'explication introduisant l'isotope du chlore, l'analyse menant à un rapport d'environ 3,15 en bon accord avec la valeur obtenue par Aston au spectrographe de masse. La vibration symétrique totale de la raie Raman 992 cm^{-1} dans le ben-

zène et les composants de la raie 459 cm^{-1} dans Cl_4C sont considérablement plus larges que les raies excitatrices. A. GROSS.

Effet Raman du dibromo-difluorométhane et du dibromo-chlorométhane; GLOCKLER G. et LEADER G. R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 553). — Le dibromo-chlorométhane a été préparé par synthèse à partir du chloroacétal par la méthode de Jacobsen et Neumeister (Eb. : 119-120° sous 748 mm., $d=2,462$ à 15°). Le dibromo-difluorométhane a été fractionné à 0,5°. Neuf raies ont été observées pour les deux corps. A. GROSS.

Spectres Raman du phényl-1-propyne-1 et de l'acide chloro-2-phényl-1-acétique; CLEVELAND F. F. et MURRAY M. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 600). — 22 fréquences Raman, dont 8 nouvelles ont été observées pour $C_6H_5C{\equiv}CCl$ et 36 dont 7 nouvelles pour : $C_6H_5C{\equiv}CCH_3$. M. HAÏSSINSKY.

Etude sur l'effet Raman. CI. Dérivés iodés $X.CH_2.I$; BACHER W. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 191-197). — Sont étudiés les dérivés correspondant à X=Cl, Br, I, C_6H_5, CH_2=CH, ainsi que CH_2ClBr. Listes des fréquences observées et dessins des spectres, avec quelques attributions de fréquences. E. DARMOIS.

L'effet Raman des composés de la pyrone et la résonance électronique; WOLKENSTEIN M. W. et SYRKIN J. K. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 677-706). — Les spectres Raman du diméthylpyrone, de la coumarine, du xanthone, du coumarone et du dioxane ont été étudiés ainsi que les composés d'oxonium du diméthylpyrone avec ClH et BrH et de la coumarine avec ClH. Les résultats sont discutés à l'aide de la théorie de Pauling sur la résonance électronique et comparés avec ceux de Kohlrausch sur les spectres des composés contenant un groupe carbonyle. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Etudes sur l'effet Raman. Esters de l'acide carbaminique; WAGNER J. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 333-338). — Sont étudiés les corps NH_2COOR à l'état fondu et cristallisé ; R va de méthyle à amyle. Listes de fréquences ; dessins de spectres. Quand on passe du cristal au liquide, des modifications du spectre se produisent qui affectent toutes les vibrations sauf celles de CH et R. E. DARMOIS.

Etudes sur l'effet Raman; corps azotés XIV : amides, urée, chlorhydrate de guanidine; REITZ A. W. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 339-354). — Sont étudiées les substances suivantes : formamide liquide ; acétamide solide, fondue et dissoute ; propionamide, *n*- et *i*-butyramide, *n*-valéramide solides ; urée solide ; chlorhydrate de guanidine solide et dissous. Listes de fréquences, dessins de spectres. On tente une explication des spectres d'amides en admettant plusieurs formes ; par exemple un monomère existant sous les trois formes : $R.C{\lessgtr}^{O}_{NH_2}$; $R.C{<}^{O^-}_{NH_2^+}$; $R.C{\lessgtr}^{OH}_{NH}$ et des polymères analogues. On indique également les difficultés qui se présentent pour les autres substances étudiées ; les mesures actuelles sont insuffisantes pour décider. — **XV : amides substituées;** KOHLRAUCH K. W. F. et SEKA R. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 355-363). — Corps étudiés : méthyl-, *n*-propyl-, *n*-butyl-, diméthylacétamide (toutes liquides) ; N, N'-diméthyl et diéthylurées ; diéthylurée asymétrique. La substitution d'un seul H simplifie beaucoup le spectre des amides ; on en déduit que les complications de leur spectre ne tient pas à l'énolisation c'est à dire à la présence de quantités mesurables de la forme imidohydrine. Accessoirement, on vérifie que les acétamides substituées ont une fréquence NH d'intensité normale. — **XVI : produits de condensation d'aldéhydes et d'amines;** KAHOVEC L. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 364-374). — Etude des produits $H_3C.N:CH.R$ (avec R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7n, C_3H_7i), et des produits $(RN:CH_2)_3$ (avec R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7n, C_3H_7i, C_4H_9n, C_4H_9i, C_5H_{11} i). Listes de fréquences ; dessins des spectres. Considérations sur la constitution des produits étudiés. On pourrait penser que les bases de Schiff subissent la transposition :



$$R.CH_2.CH{=}N.R' \rightleftarrows R.CH{=}CH.NH.R'$$

Les résultats obtenus s'opposent à cette hypothèse. De même, des deux formes stéréoisomères possibles, seule la forme trans existerait. E. DARMOIS.

Spectres Raman d'amines gazeuses; KIRBY-SMITH J. S. et BONNER L. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1113). — Les mesures des auteurs indiquent pour la méthylamine la présence de raies Raman à 781 ; 1042 ; 1460 ; 2808 ; 2889 ; 2967 ; 3368 et 3470 cm^{-1}. Pour la diméthylamine : 794 ; 934 ; 1448 ; 2792 ; 2847 ; 2965 et 3384 cm^{-1}. Pour la triméthylamine : 271 ; 363 ; 422 ; 830 ; 1033 ; 1286 ; 1457 ; 2741 ; 2780 ; 2829 ; 2961 et 2990 cm^{-1}. Une raie large diffuse se trouvant à 1459 cm^{-1} paraît être caractéristique des trois substances ; elle est associée sans doute à la liaison C-H. On indique les fréquences de la liaison N-H au voisinage de 3400 cm^{-1}. M. HAÏSSINSKY.

Anomalie dans la chaleur spécifique du phosphate de potassium dihydrogéné au point supérieur de Curie; BANTLE W. et SCHERRER P. (*Nature*, 1939, **143**, 980). — L'étude de la variation de la chaleur spécifique du phosphate de potassium dihydrogéné, en fonction de la température, montre une brusque ascension au point de Curie. A. LAVASTE.

Les chaleurs spécifiques de quelques acides aliphatiques et de leurs sels d'ammonium et la chaleur atomique de l'azote; SATOH S. et SOGABE T. (*Sc. Pap. Tokyo*, 1939, **36**, 97-105). — Détermination de la chaleur spécifique de l'acide oxalique et des oxalates acide et neutre d'ammonium, de l'acide tartrique et des tartrates d'ammonium, de l'acide pyrotartrique et des pyrotartrates d'ammonium, de l'acide succinique et des succinates d'ammonium. La chaleur atomique de l'azote déduite de ces mesures est 4,2. A. MORETTE.

Parachor du bromure d'aluminium dans le benzène; POPPICK I. et LEHRMAN A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3237-3238). — Les mesures effectuées par les auteurs tendent à conclure que la formule du bromure d'aluminium dissous dans C_6H_6 est la même que celle du composé fondu. Mme RUMPF-NORDMANN.

Viscosités des liquides et relations avec le poids et le volume moléculaire. II; LEWIS D. T. et MORGAN A. R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1341-1345). — On suppose qu'une équation quelconque représentant la variation de viscosité des liquides doit contenir des termes fondamentaux pour la température, le poids moléculaire et le volume moléculaire, une équation est ainsi proposée pour les séries de corps précédemment étudiés et la généralisation de son application est possible grâce à la similitude des pressions de cohésion dans de telles séries. On montre que le fluorobenzène est un terme normal des halogénobenzènes en tenant compte de tous les facteurs. Des sels fondus semblent obéir à une relation analogue mais le manque de résultats cohérents sur les parachors ne permet pas de tirer de conclusions définitives sur l'influence du volume moléculaire. A. GROSS.

Viscosité des composés de soufre et son volume-limite; LOUTSCHINSKI G. P. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 280-286). — Le volume-limite d'un liquide est son volume spécifique lorsque sa viscosité devient infinie. Parti de l'idée que le volume-limite d'une molécule est une grandeur additive, l'auteur a calculé le volume-limite du soufre en déterminant les volumes-limites de ses composés, et notamment de l'anhydride sulfureux, de l'anhydride sulfurique, des dichlorure et monochlorure de soufre, du chlorure de thionyle, du chlorure de sulfuryle, du chlorure de pyrosulfuryle et du dichlorosulfuryle chlorosulfonate.

M. DOBINE.

Chaleur spécifique de quelques halogénures d'éthylène; RAILING W.E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3349-3353). — Détermination entre 90 et 320° K des capacités calorifiques du dibromo-1.2-éthane, du dichloro-1.2-éthane, du bromo-1-chloro-2-éthane en utilisant le calorimètre et la méthode de Stull (*Ibid.*, 1937, **59**, 2729). On a déterminé également les chaleurs de fusion et de transformation de ces composés :

	Chal. fusion	Chal. transformation
Dichloro-1.2-éthane.......	2090 à — 35,5°	680
Bromo-1-chloro-2-éthane..	2300 à — 16,7°	740
Dibromo-1.2-éthane	2590 à 9,93°	450 à — 22,5°

On explique certains phénomènes par leur connection avec l'histoire thermique des composés et on explique leur effet sur la chaleur spécifique au moyen de la rotation intramoléculaire restreinte de ces composés.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Recherches par rayons X sur le changement de structure du méthane au point λ; SCHALLAMACH A. (*Proc. roy. Soc. A*, 1939, **171**, 569-578). — Le méthane présente à 20°,4 K. un point de transition de seconde espèce avec élévation de chaleur spécifique. La structure a déjà été étudiée par différents auteurs qui sont d'accord mais les tables de Mooy H. H. (*Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 1931, N, 213 d.) contiennent deux raies qui n'appartiennent pas aux réflexions du réseau. Les expériences ont été reprises; au-dessus et au-dessous du point λ existent des régions où CH_4 cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées, ce qui est en accord avec les précédents auteurs mais les clichés présentent des espacements différents de ceux du réseau cubique. Mooy incline à les traiter comme raies accidentelles parasites. L'auteur conclut au contraire qu'elles sont liées au phénomène de transition au point λ. Les intensités des raies additionnelles varient beaucoup avec les conditions expérimentales et peuvent passer inaperçues. L'hystérésis peut intervenir. On suppose que l'élévation de chaleur spécifique est due à un rapide accroissement de la rotation des molécules du réseau cristallin, ce dernier gardant sa structure propre, mais ceci n'est pas suffisant pour expliquer le phénomène de transition car il faut tenir compte nécessairement des structures intermédiaires, le passage d'une structure à l'autre étant associé à une variation d'énergie libre apparaissant dans la chaleur spécifique. On peut s'attendre à d'autres structures intermédiaires dans d'autres transformations λ.

A. GROSS.

Quelques propriétés de composés à longue chaîne considérées comme fonction de la longueur de cette chaîne; HUGGINS M. L. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1083-1098). — Considérations, principalement théoriques, cherchant à relier la capacité calorifique, l'entropie, les chaleurs de fusion et de vaporisation, la pression de vapeur, les points de fusion et d'ébullition à la longueur de la chaîne, dans les composés à longue chaîne. Vérification avec les données expérimentales déjà publiées pour les hydrocarbures paraffiniques normaux.

P. HENRY.

CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Recherches expérimentales sur la purification et les critères de pureté des étalons physico-chimiques organiques; GILLO L. (*Ann. Chim.*, 1939, **12**, 281-347 et *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 341). — Une nouvelle méthode de contrôle consiste à étudier la pureté des corps par différence, c'est-à-dire en comparant les propriétés du corps pur avec celles de solutions de plus en plus diluées d'impuretés. Les mesures physiques effectuées sont : 1° différence Δt à 0°,001 près entre la température d'ébullition et la température de condensation à l'ébulliomètre différentiel ; 2° vitesse de cristallisation ; 3° étude du spectre infrarouge. Trois étalons organiques, méthanol, chloroforme, benzène, ont été ainsi étudiés : leur pureté a été trouvée de l'ordre de 99,999 0/0.

Y. MENAGER.

Pression de vapeur et vitesse d'évaporation de l'oxyde de baryum; BLEWETT J. P., LIEBHAFSKY H. A. et HENNELLY E. F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 478-484). — Les recherches sur la vitesse d'évaporation de OBa de Claassen A. et Veenemans C. F. (*Z. Physik.*, 1933, **80**, 342) et Herrmann G. (*Z. Phys. Chem.*, 1937, **35 B**, 298; cf. 1937, 234 **C. P.**) sont en sérieux désaccord. Dans les deux séries d'expériences l'oxyde est soumis à l'évaporation dans le vide, méthode qui dans ce cas particulier comporte de grandes incertitudes au sujet de la température. Afin de les réduire on utilise la méthode de Knudsen : l'oxyde s'échappe par une petite ouverture percée dans la paroi d'un « corps noir » à une vitesse suffisamment faible pour que l'équilibre de pression de vapeur ne soit pas sensiblement détruit. Les résultats finaux sont en accord avec ceux de Claassen et Veenemanns. La pression de vapeur de l'oxyde de baryum est donnée par $\log_{10} p$. (mm. Hg) = 8,63 — 19.400/T (1.200-1.800° K). La chaleur de sublimation est 88.000 cal.

A. GROSS.

Densité, dilatation thermique, tension de vapeur et indice de réfraction du styrolène; densité et dilatation thermique du polystyrolène; PATNODE W. et SCHEIBER W. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3449-3451). — Les auteurs ont redéterminé la densité du styrolène entre 30 et 120° C avec un dilatomètre; les résultats sont représentés convenablement par la droite d'équation $D_{(t)} = 0{,}9240 - 0{,}000918\,t$; ils ont déterminé sa tension de vapeur, représentée par la droite : $\log p = -1649{,}6 \frac{1}{(t+230)} + 7{,}2788$, ce qui donne un P. Eb. de 145°,1 sous 760 mm. l'indice de réfraction η est donné en fonction de la température a la valeur $\eta = 1{,}5583 - 0{,}00056\,t$. La densité du polystyrolène en fonction de la température est représentée par deux portions de droite de pente différente qui se rejoignent vers 80°, température qui correspond à une transformation d'une forme de polystyrolène en une autre.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Nouveaux points de vue sur la cohésion des composés simples. III; STEVELS J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 931-940). — Les points d'ébullition de tous les dérivés halogénés de CH_4 peuvent être calculés par la somme des contributions de trois effets : de London, de Keesom et de Debize. On étudie les trois effets avec plus de précision que dans les recherches faites précédemment.

G. LAPLACE.

Sur les relations p-v-T et une équation d'état pour la vapeur non saturée du méthanol; LASHAKOV L. M. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 107-

116). — La compressibilité de la vapeur non saturée de CH_3OH a été mesurée de 170° à 290° C., sous des pressions de 10 à 95 atm. et pour des volumes spécifiques variant de 8,0 à 100 cm³/g. Les résultats obtenus sont généralisés à l'aide de l'équation de Beattie-Bridgeman qui représente les relations p-v-T dans cette région avec une erreur moyenne de 0,21 0/0. (Texte en anglais.)
A. GROSS.

PHYSIQUE CRISTALLINE

Préparation de cristaux uniques de fer, cobalt, nickel et de leurs alliages; CIOFFI P. P. et BOOTHBY O. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 673). — Brève description d'une méthode thermique de préparation et de quelques mesures magnétiques. M. HAÏSSINSKY.

La cinétique du grossissement du cristal; ROGINSKY S. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 825-845). — Les anomalies cinétiques observées dans les réactions chimiques qui s'accompagnent de la séparation d'une nouvelle phase solide permettent de conclure que la loi de vitesse constante du grossissement linéaire du cristal ne doit pas s'appliquer à la région de forte dispersion. On a essayé d'expliquer l'accroissement de la vitesse linéaire par le caractère intermittent du processus sans le lier au degré de dispersion. Aussi longtemps que cette loi joue un rôle important dans la cristallisation il faut établir les limites d'application des équations auxquelles on arrive pour le cas du cristal simple et du film plan cristallin qui sont examinés. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Méthodes et appareils en usage au Bureau des Etalons physico-chimiques. X. La vitesse de cristallisation comme critère de pureté des composés organiques; MICHEL J. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 105-157). — La cristallisation par ensemencement des corps en surfusion s'effectue avec une vitesse qui peut être mesurée et regardée comme une constante physique au même titre que les points de fusion et d'ébullition. Le principe de la méthode de mesure consiste à introduire la substance dans un tube capillaire droit, à la fondre et à la refroidir dans des thermostats convenables, puis à l'ensemencer avec un capillaire fin et à chronométrer la durée de la cristallisation. Les expériences effectuées sur 36 substances présentant une surfusion suffisante montrent que les résultats sont reproductibles et susceptibles d'une précision assez grande pour que la vitesse de cristallisation puisse être considérée comme un critère de pureté aussi sensible que la température de fusion, et utilisée comme celle-ci à l'identification des corps purs et à la différenciation des corps polymorphes. Y. MENAGER.

Sur la vitesse de croissance des cristaux d'iode dans un gaz étranger; PAHL M. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A**, 245-267). — Travail en rapport avec les idées de Volmer et Stranski. De toutes les substances essayées, l'iode donne seul des résultats réguliers. On chauffe de l'iode à 63° à quelque distance au-dessous d'une paroi de cuivre refroidie à 15° ; on observe la croissance des cristaux au microscope sur cette paroi ; cette croissance se rapporte aux faces (III) et (III). Le gaz étranger (air, gaz carbonique, hydrogène) se trouve entre l'iode et la paroi; on peut changer la distance parcourue par la vapeur. La vitesse de croissance dépend de la pression, surtout dans l'air et CO_2; on extrapole la vitesse pour $p = 0$ et $d = 0$; on trouve la même valeur pour tous les gaz ; $0,82.10^{-3}$ cm./sec. pour la vitesse linéaire. Cette vitesse donne le coefficient d'accommodation pour les faces en question : 0,016. On discute ensuite l'influence de la pression du gaz ; elle met en évidence l'adsorption d'une couche polymoléculaire du gaz. E. DARMOIS.

Croissance des cristallites pendant la carbonisation; BLAYDEN H. E., RILEY H. L. et TAYLOR A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 180-186). — Etude de la croissance des cristallites pendant la carbonisation entre 400 et 2200° C pour les anthracites de provenance différente, un lignite et une tourbe. Les anthracites et la tourbe présentent des anomalies intéressantes dans la courbe de croissance de leurs cristallites : la dimension c des cristallites de l'anthracite diminue quand la température de carbonisation augmente de 400° à 900° ; on interprète ce phénomène par une rupture des cristallites. La dimension c des cristallites du coke de tourbe augmente très rapidement entre 700° et 1000°, sans doute à cause d'un effet catalytique.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Croissance cristalline du chlorure de sodium sur la galène; BENKERS M. C. F. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 435-447). — L'auteur a fait subir à une face de clivage de la galène, la face (001), différents traitements : attaque par ClH, polissage, attaque de la surface polie par un abrasif et a fait des diagrammes de diffraction d'électrons de ces différents types de surface. Dans une série parallèle d'expériences, il a fait cristalliser ClNa sur ces surfaces et a suivi les résultats de ces expériences de croissance des cristaux à l'aide du microscope. Les renseignements obtenus sur la nature de la surface par la méthode de diffraction des électrons ont été dans la plupart des cas confirmés par la méthode de croissance des cristaux de ClNa. (Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Croissance, orientation et préparation de la surface de cristaux uniques de cuivre; GWATHMEY A. T. et BENTON A. F. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 35-42). — Préparation de cristaux uniques de cuivre de grandes dimensions (diamètre 16 mm. et longueur 127 mm.) par refroidissement lent de Cu fondu sous vide dans un creuset de graphite. Méthodes d'identification de l'orientation cristalline et de préparation d'une surface parallèle à l'un des plans cristallographiques ; polissage électrolytique sans écrouissage de la face désirée pour étude de ses propriétés.
P. HENRY.

Etude du vieillissement et de la formation des précipités. XXX. Détermination de la surface spécifique du bromure d'argent par les méthodes de radioactivité et de matière colorante; KOLTHOFF I. M. et O'BRIEN A. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3409-3414). — Lorsque l'on agite une solution de bromure radioactif avec du bromure d'argent anciennement précipité, il y a incorporation rapide du premier dans le second. D'après l'adsorption du violet pour laine et du bleu de méthylène, on constate que l'échange est limité seulement à la couche superficielle. Il est possible ainsi de faire une détermination de la surface spécifique du bromure d'argent fraîchement et anciennement précipité. La gélatine absorbée inhibe la recristallisation du bromure d'argent agé. Le violet pour laine est utilisable pour la détermination de la surface spécifique du bromure d'argent. La quantité de matière colorante adsorbée à partir d'une solution contenant un excès d'argent est deux fois plus grande que pour une solution contenant un excès de bromure. La surface saturée d'un précipité âgé de BrAg correspond à 1 molécule de violet pour laine pour 10,9 ions Br^- (avec excès Ag^+), pour 20,2 ions Br^- (excès Br^-) et à 1 molécule de bleu de méthylène pour 11,6 ions Br^- (excès Br^-). Avec un précipité frais, les nombres correspon-

dants sont respectivement 6,5, 11,5 et 5,2. — Id. **XXXI. Vieillissement du bromure d'argent ;** (*ibid.*, 3414-3419). — La vitesse de vieillissement de BrAg est beaucoup plus grande dans un milieu contenant un excès de Br^- qu'un excès de Ag^+ et elle augmente avec la concentration en Br^- de la solution. On doit tenir compte également pour la vitesse de vieillissement de l'état colloïdal du précipité dans un excès de Br^-. L'effet de l'agitation sur le vieillissement indique qu'il y a un léger mûrissement d'Ostwald lorsque le vieillissement est prolongé dans un liquide de pouvoir dissolvant convenable. La gélatine adsorbée n'empêche pas la pénétration de Br^- radioactif dans BrAg frais. Lorsque la solubilité de BrAg dans le milieu de vieillissement a atteint un minimum, la recristallisation par dissolution n'a plus d'importance. Le bromure d'argent frais est sujet à un vieillissement thermique rapide à l'état sec, même à la température ordinaire.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur le caractère quasi ondulatoire des précipités périodiques ; Raman C. V. et Ramaiah K. S. (*Proc. Indian. Acad. Sc.*, 1939, **9**, 455-466). — On admet généralement dans les phénomènes de précipitations périodiques une analogie complète entre ces précipitations rythmiqnes et les ondes mécaniques périodiques ; mais cette analogie n'a de signification physique que si l'on peut établir que les effets de superposition observés avec les ondes s'observent également avec les anneaux de Liesegang. C'est ce que les auteurs se sont efforcé de prouver. Cet article reproduit 14 microphotographies et agrandissements de précipitations de Liesegang obtenus avec le chlorure d'argent et le chromate d'argent ; ils confirment l'existence d'effets de superposition tant du point de vue intensité que du point de vue configuration géométrique : On voit par exemple les divers effets de superposition de deux trains d'onde dont les longueurs d'onde, la direction et l'amplitude sont individuellement ou collectivement différentes. On montre que lorsque des groupes d'ondes interfèrent on a une *interférence de groupe* à grande période *superposée à une interférence d'ondes* à courte période, les deux effets étant nettement distincts. Les anneaux dits « primaires » et « secondaires » obtenus dans les précipitations de chromate d'argent dans la gélatine sont reliés entre eux comme un groupe est lié aux ondes individuelles qui le constituent ; de tels précipités montrent des interférences d'onde et des interférences de groupes indépendantes.

R. FREYMANN.

Etude sur les anneaux de Liesegang ; Ramaiah K. S. (*Proc. Indian. Acad. Sc.*, 1939, **9**, 467-468). — Guidé par les considérations générales exposées dans l'article ci-dessus l'auteur a examiné les précipitations périodiques de diverses substances dans la gélatine (anneaux de Liesegang), il a étudié plus particulièrement au microscope et au microphotomètre le phénomène de double périodicité ; des effets divers ont été obtenus pour le chromate, le chlorure et le phosphate d'argent, l'iodure de plomb. On mesure les rayons des anneaux et les compare avec les résultats de Suzanne Veil et du Schleussner. Les anneaux de Liesegang montrent d'intéressants effets optiques : de beaux spectres de diffraction peuvent être observés ainsi ; suivant la dimension des grains, les couleurs des diverses parties des anneaux varient ; enfin, certains halos colorés sont particulièrement remarquables.

R. FREYMANN.

Sur le mouvement de descente d'un anneau d'un précipité à travers les particules d'un précipité d'espèce différente ; Sen B. N. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 664-665). — Etude du mouvement de descente d'un anneau d'iodure mercurique à travers des précipités de SO_4Ba, SO_4Pb et SO_4Ca. La solution à 3,5 0/0 de Cl_2Hg est absorbée par les sulfates. Sur une couche de ceux-ci, on verse une solution à 80 0/0 de IK. Il se forme un anneau à la surface de contact qui descend vers le bas de la colonne de sulfate sans qu'apparaissent d'autres anneaux périodiques comme dans le cas des anneaux de Liesegang. La vitesse de descente de l'anneau est mesurable.

M. MARQUIS.

Rayons ioniques et système périodique ; Kordes E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 213-228). — On rappelle l'historique du calcul des rayons ioniques dans les cristaux depuis Wasajtjerna (1923). A l'aide des valeurs calculées par cet auteur pour O^{--} et F^-, Goldschmidt et ses collaborateurs obtinrent par soustraction les rayons d'action de la plupart des éléments du système périodique. Enfin Pauling depuis 1927, à l'aide de la mécanique ondulatoire, a calculé de nouveau ces rayons en admettant 0,60 Å pour Li^+. Pauling calcule le rayon « univalent » r_u que l'élément posséderait s'il avait la valence l ; le rayon pour la valence effective z est alors $r_r = r_u . z^{-2(n-1)}$. On donne pour tous les éléments de H à Bi les rayons r_z et r_u. En formant $1/r_u$, on aperçoit une relation empirique approchée ; dans une même ligne du tableau périodique, $1/r_u$ est fonction linéaire du numéro atomique de l'élément : $1/r_u - k\mathrm{N} = \mathrm{Const.}$; on a d'autre part $1/k = 2(n-4)$. L'exposant n est celui de la loi de répulsion ; il a les valeurs suivantes pour les ions dont la configuration est celle des gaz rares.

Conf.	He	Ne	A(Cu^+)	Kr(Ag^+)	X(Au^+)	Em
	4,9	7,2	9,0	10,1	11,6	12,8

Avec ces valeurs de n, la concordance est bonne entre les valeurs déduites de la formule ci-dessus et les valeurs de Goldschmidt ou Pauling. Si on trace les droites $1/r_u = f(\mathrm{N})$ pour les ions différents des gaz rares, on constate qu'elles sont pratiquement décalées de 0,72 par rapport à celles des gaz rares, ce qui permet le calcul pour ces ions. On a par exemple, pour les ions de Cu^+ à Br^{7+}, Ag^+ à $I^{7+}Lu^{3+}$ à Os^{8+}, la formule :

$$(1/r_u)N = \frac{N - N_{4}}{2(n-4)} - 0,455$$

Depuis Au^+ jusqu'au n° 85, le décalage est de 2 fois 0,72, d'où la constante 1,17 dans la formule précédente. On est amené ainsi à attribuer à tous les ions négatifs quadrivalents (C, Si, Ge, Sn, Pb) le même rayon univalent 3,84 Å. On représente ainsi convenablement tous les rayons, à l'exception du 2e élément des triades et des terres rares.

E. DARMOIS.

Détermination exacte des constantes cristallines au moyen de rayons électroniques pour différentes grosseurs de cristaux ; Boochs H. (*Ann. Physik*, 1939, **35**, 333-341). — Les mesures des constantes cristallines par les rayons électroniques ont conduit à des valeurs différentes de celles obtenues avec les rayons X. On détermine les constantes cristallines en utilisant l'or comme substance normale avec une constante $a = 4.070$ Å. Le contrôle de l'exactitude de la mesure s'effectuait à l'aide d'une épaisseur d'or formée de gros cristaux, choisie comme substance de référence et comparée à la couche utilisée ; l'exactitude ainsi atteinte était de 1 0/00. Les mesures sur Ni effectuées sur couche de gros cristaux, ont conduit à $a = 3,517$ en accord avec la valeur de Röntgen. Les mesures sur couches de Ni de petits cristaux conduisent à un résultat remarquable : les distances des plans réticulaires augmentent par rapport à leurs valeurs réglementaires proportionnellement à l'augmentation l'élargissement dû à la diffraction. Les petits cristauxde

subissent ainsi leur changement maximum d'écoulement des plans réticulaires dans la direction de leur extension minimum et réciproquement. D'où la conclusion que le changement des distances des plans réticulaires est occasionné par une faible extension du cristal. Avec l'or, on détermina sur des cristaux dont la grosseurs pouvait atteidre 20 Å, une constante a de grandeur égale à celle des gros cristaux ; avec de petits cristaux les mesures sont incertaines. Mesures sur ClNa, ClK, BrNa et ClLi, avec ClK, au début $a = 6{,}271$ Å ; après exposition à l'air, $a = 6{,}276$ Å en accord avec la valeur de Röntgen. En général, dans ces cristaux, les constantes cristallines sont en accord à $\pm 1{,}5$ 0/00 près avec les valeurs obtenues par les rayons X.

R. ACKERMANN.

Défauts réticulaires dans les cristaux des halogénures d'argent; SEITZ F. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1063). — D'après une méthode proposée précédemment par l'auteur, l'énergie d'activation pour la formation de défauts, réticulaires dans des cristaux ioniques peut être calculée en comparant les mesures de conductibilité à basse et haute température. Cette méthode conduit à une énergie d'activation de 0,36 V. dans le cas de BrAg et de 0,50 dans le cas de ClAg. Ce résultat se trouve approximativement confirmé par les mesures récentes de Koch et Wagner (*Z. phys Chem.* B., 1938, **38**, 295 ; cf. 1938, 155 **C. P.**) qui ont déterminé la conductibilité des halogénures d'Ag contenant de faibles quantités d'halogénures de Pb.

M. HAÏSSINSKY.

Théorie de la rupture électrique des cristaux ioniques. II ; FRÖHLICH H. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **172**, 94-106). — Suivant les idées exposées dans son travail précédent Fröhlich), *Proc. roy. Soc.*, 1937, **171**, 496 ; cf. *J. Phys.*, **1**, 25, **D.**), l'auteur établit une formule donnant l'intensité du champ de rupture dans les cristaux polaires. Connaissant les propriétés optiques, la constante diélectrique et le volume moléculaire on peut calculer d'intensité du champ à la rupture du cristal. Les valeurs calculées pour les halogénures alcalins, le quartz et le mica sont un bon accord avec celes obtenues expérimentalement. Pour des couches minces dont l'épaisseur est inférieure à 10^{-5} cm. l'intensité du champ décroît avec l'épaisseur.

M. SURDIN.

Couleur de la célestine ; FRIEND J. N. et ALLCHIN J. P. (*Nature*, 1939, **144**, 633). — L'examen spectroscopique de différents échantillons de célestine montre les raies caractéristiques de Au dans les spécimens bleus et rouge, mais pas dans les blancs. Au extrait au moyen de l'eau régale et réduit par la phénylhydrazine, a été pesé à la microbalance, tandis que Fe a été déterminé colorimétriquement. La teneur en Fe est beaucoup plus élevée dans les cristaux incolores, cependant que la teneur en Au augmente avec la profondeur de la teinte. Les cristaux bleus chauffés doucement passent au rose, mais les autres cristaux restent inchangés. Ces couleurs seraient dues à Au colloïdal.

G. LAPLACE.

Les spectres d'absorption des ions permanganate, chromate, vanadate et manganate dans les cristaux ; TELTOW J. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 198-212). — La méthode d'étude a été exposée précédemment (*Ibid.*, 1938, **40 B**, 397 ; cf. 1939, 65 **C. P.**); elle consiste à fabriquer des cristaux mixtes renferment une petite quantité de l'ion coloré et à étudier le spectre à basse température (— 253°). On prépare ainsi les cristaux mixtes : $(Cl, Mn)O_4K$; $[(Cl.Mn)O_4]_2Ba.3\,OH_2$; $(Cl,Mn)O_4Li.3\,OH_2$; $(S,Cr)O_4K_2$; $(P,V)O_4Na_3.12\,OH_2$; $(S,Mn)O_4K_2$. On donne les listes des fréquences d'absorption observées, ainsi que des reproductions de spectres et de microphotogrammes. Le domaine exploré s'étend de 22000 à 39000 cm^{-1}. Le spectre d'absorption de MnO^{-3} dans l'U. V. a été décomposé en trois systèmes de bandes ; dans le rouge, on ne voit apparaître la raie de plus grande longueur d'onde que dans la direction parallèle à l'axe b. L'ion chromate présente dans le violet et l'U.-V. trois systèmes de bandes analogues. On n'a pas pu résoudre le spectre de l'ion vanadate. Les transitions pour les 3 ions auraient lieu à l'intérieur du sous-groupe 3 d.

E. DARMOIS.

Grande anisotropie de la conductivité électrique du graphite ; KRISHNAN K. S. et GANGULI N. (*Nature*, 1939, **144**, 667). — On trouve que la résistance spécifique d'un monocristal de graphite suivant le plan de base est au plus le dix millième de celle suivant un plan normal au plan de base.

L. BRÜNINGHAUS.

La variation de la rupture électrique de cristaux uniques avec la température ; BUEHL R. C. et v. HIPPEL A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1122). — Les auteurs ont construit un appareil permettant d'obtenir les courbes courant/tension de cristaux entre — 180° et + 400° C et de déterminer l'intensité de la rupture électrique à ces températures. Ils signalent comme premier résultat de leurs recherches que cette intensité décroît avec la température *par étapes*. Cet effet pourrait provenir de la diminution de la probabilité de diffusion électronique avec la diminution des vibrations réticulaires.

M. HAÏSSINSKY.

La conductibilité électronique de la magnétite (O_4Fe_3) et son point de transition aux basses températures ; VERWEY E. J. W. (*Nature*, 1939, **144**, 327-328). — Pour la magnétite de composition voisine de O_4Fe_3, on observe une augmentation progressive (facteur de l'ordre de 10) de la résistance quand la température s'abaisse de 300° K à 120° K. A 117° on a une augmentation soudaine (facteur de l'ordre de 100) et en continuant d'abaisser la température on constate de nouveau un accroissement continu. Les échantillons contenant un excès de O_3Fe_2 manifestent une augmentation graduelle plus forte, et un bond plus faible dans la courbe vers 120° K.

J. LENOIR.

Preuve diélectrique de la rotation moléculaire dans les cristaux de certains composés non aromatiques ; WHITE A. H. et BISHOP W. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 8-16). — On donne la preuve diélectrique d'une rotation de molécule polaire dans les cristaux de deux dérivés de C_2H_6, un dérivé du cyclopentane, cinq dérivés du cyclohexane et 13 dérivés du camphane. Dans la plupart de ces solides, la constante diélectrique croît brutalement lors d'une transformation, lorsque la température augmente pour atteindre une valeur caractéristique des liquides polaires. Il est évident qu'une distribution relativement symétrique des volumes et des masses des atomes autour du centre de gravité de la molécule facilite la rotation dans le cristal. — **Preuve diélectrique de la rotation moléculaire dans les cristaux de certains dérivés benzéniques ;** WHITE A. H., BIGGS B. S. et MORGAN S. O. (*Ibid.*, p. 16-25). — Les données diélectriques fournissent deux sortes de preuve de rotation moléculaire dans certains cristaux aromatiques : (1) la constante diélectrique du solide se comporte comme celle du liquide correspondant et (2) parmi les solides étudiés ε peut être relié au moment dipolaire de la molécule. Bien que chacune des molécules étudiées possède une symétrie de volume autour d'un axe à cause du centre de gravité, la rotation des moins symétriques d'entre eux cesse brusquement lorsqu'il y a transformation, tandis qu'il y a fréquence réduite de rotation sans transformation pour les plus symétriques quand la température diminue. Pour les méthylchlorobenzènes hexasubstitués symétriques, la température à laquelle

le temps de relaxation atteint une valeur donnée dépend, à une exception près, du nombre d'atomes de chlore par molécule. On utilise la fonction :

$$P_r = \frac{2\pi N\mu^2 (1 - \cos\beta)}{9kT \cos h^2 (E/2kT)}$$

de White (entre la polarisation de rotation, le moment dipolaire μ, l'angle entre les orientations d'équilibre β, la différence entre les énergies de deux orientations d'équilibre E) pour expliquer la variation de température particulière de la polarisation statique du triméthyl-1.2.3-trichloro-4.5.6-benzène.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Influence de la taille des cristaux phosphorescents sur le rayon d'action des particules α ; ALLARD J. et DESTRIAU G. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 161-163). — D'après les courbes de scintillation, pour une même préparation de SZn à phosphorogène Cu, le nombre moyen des centres excités est non seulement d'autant plus grand que la concentration en phosphorogène est plus élevée, mais dépend aussi dans une large mesure de la taille des cristaux et il s'accroît lorsque celle-ci diminue. Ce résultat peut s'interpréter soit par une valeur plus grande du rayon d'action des particules α dans les cristaux, soit par une accumulation plus forte du phosphorogène dans les cristaux fins. La teneur chimique en Cu a été directement contrôlée dans les cristaux luminescents par la méthode extrêmement sensible au diéthyldithiocarbamate de Na ; on a trouvé qu'elle est constante dans les divers cristaux, donc indépendante de leur taille, ce qui semble justifier la première des hypothèses.

Y. MENAGER.

La triboluminescence du sel gemme irradié par le radium ; TRINKS J. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 217-233). — La triboluminescence des cristaux naturels de ClNa croît avec la quantité du rayonnement absorbée, avec l'épaisseur et avec la pression. La luminosité est plus grande avec les cristaux obtenus par fusion. Les cristaux de ClK se comportent d'une manière analogue ; ils sont plus luminescents que les cristaux de ClNa. Le sel gemme naturel ne présente pas de tribo-thermoluminescence.

M. HAÏSSINSKY.

Données nouvelles sur les propriétés physiques des constituants minéralogiques de la vredenburgite des Indes ; DEB S. (*C. R.*, 1939, **209**, 518-520). — La radiographie et les mesures de constantes magnétiques permettent de préciser les propriétés et les caractères microscopiques de la jacobsite et de la haussmannite associées pour former la vredenburgite. On observe entre les propriétés magnétiques de cette dernière et celles de ses constituants isolés un certain écart dû vraisemblablement à une différence dans les conditions minéralogiques de formation.

Y. MENAGER.

La susceptibilité magnétique et certaines propriétés qui lui sont liées dans les cristaux des sels de terres rares ; PENNEY W. C. et KYNCH C. J. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **170**, 112-129). — En vue d'expliquer les écarts entre des résultats expérimentaux de Jackson, Gorter et de Haas sur la susceptibilité de poudre de $(SO_4)_3Nd_2.8OH_2$ et les valeurs théoriques de Spedding ainsi que les valeurs des anisotropies magnétiques de ces cristaux déterminés par Krishnam et Mookherji, les auteurs reprennent la théorie de l'action d'un champ cristallin du 4e ordre à symétrie cubique, sur les ions de terres rares, en exprimant le tenseur de susceptibilité magnétique à l'aide de la série de puissances des paramètres du potentiel cristallin. Ils déterminent le champ cristallin du second degré et sa disposition par rapport au champ à symétrie cubique pour produire une anisotropie magnétique de 10 0/0 à la température ambiante ainsi qu'une séparation de 2 cm^{-1} des niveaux dégénérés dans le champ cubique. On est ainsi conduit à des séparations des niveaux non observés dans les spectres d'absorption du praséodyme et du néodyme. Il semble par suite difficile de concilier l'interprétation donnée des spectres d'absorption avec les propriétés magnétiques à basses températures.

M. SCHÉRER.

Le spectre de raies d'absorption de l'ion bichromate à 20° K ; TELTOW J. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 375-383). — $Cr_2O_7K_2$ purifié par cristallisation est étudié cristallographiquement. On étudie l'absorption des cristaux sous 0,1 à 0,5 mm. dans les directions des bisectrices des axes et de leur normale ; reproductions photographiques. A 20° K, le spectre comprend dans le visible environ 20 raies nettes et 30 raies diffuses entre 18165 et 19190 cm^{-1} ; un domaine continu suit vers l'ultraviolet. Quand T s'élève, les raies perdent en netteté : elles ont disparu à 60° K. Listes de fréquences et dessins de l'aspect des raies. L'origine des raies est attribuée à des transitions électroniques, avec divisions par le champ cristallin. L'élévation de T met en jeu un spectre presque continu de vibrations réticulaires.

E. DARMOIS.

Fonctions de travail de diverses faces de cristaux uniques d'argent ; FARNSWORTH H. E. et WINCH R. P. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1067). — Les fonctions de travail des faces (100) et (111) de cristaux uniques d'Ag ont été déterminées par une méthode photoélectrique après une dégazéification très poussée. Pour la face (100) on a trouvé la valeur d'équilibre de 4,81 éV (après 2283 h. de chauffage) : pour la face (111) 4,75 éV (1227 h), Les mesures de la différence des potentiels de contact des deux faces sont en accord avec les résultats indiqués.

M. HAÏSSINSKY.

Un appareil pour la détermination de l'orientation des cristaux par rayons X ; HAWORTH F. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 684). — Dans le dispositif décrit l'échantillon étudié et la pellicule photographique tournent simultanément, soit continuellement, soit d'une manière discontinue.

M. HAÏSSINSKY.

Position occupée par l'activateur dans les phosphores I activés par une impureté ; JENKINS H. G., MC KEAG A. H. et ROOKSBY H. P. (*Nature*, 1939, **143**, 978). — Les auteurs étudient aux rayons X la position occupée par les atomes activants dans le réseau cristallin de certains phosphores activés par une impureté. Dans le cas de l'orthosilicate de zinc, par exemple, l'addition de manganèse produit un déplacement des raies X qui correspond à une dilatation du réseau, et le changement du réseau est du genre auquel on peut s'attendre si on le suppose produit par le remplacement d'atomes de zinc par des atomes de manganèse.

L. BRÜNINGHAUS.

Théorie statistique des supéréseaux avec interaction à longue distance. I. Théorie générale; CHANG T. S. (*Proc. roy. Soc.*, 1938, **168**, 56). — Généralisation de la théorie des supéréseaux : on tient compte des actions lointaines ; la concentration peut être quelconque. Application aux réseaux cubiques fondamentaux.

J. YVON.

Recherches cristallographiques sur la structure des glaciers et le mécanisme du courant glaciaire ; PERUTZ M. F. et SELIGMAN C. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **171**, 335-359). — Etude faite sur le glacier d'Aletsch et dans les environs. De minces sections furent découpées dans les échantillons prélevés et examinées par les méthodes habituelles de cristallo-

graphie optique ; la taille, la forme, l'orientation des cristaux ainsi que la distribution des espaces d'air ont été étudiées. Pendant la transformation en glace les espaces d'air forment un système de capillaires intercommunicants. Lors de la croissance des cristaux leur nombre diminue et ils s'isolent par compression. Un grand nombre de cristaux proches de la surface du névé ont leurs axes hexagonaux normaux à la surface du glacier. Cette orientation paraît faire partie d'une règle générale suivant laquelle la recristallisation de la neige par fusion et refroidissement ou par sublimation implique une réorientation des cristaux avec leurs axes parallèles à la direction du gradian de température. Pendant 6 à 8 ans l'orientation initiale des cristaux de surface paraît distribuée au hasard et le changement semble dû au mouvement incohérent des cristaux simples ou groupes de cristaux simples constitués indépendamment des unités mouvantes dans le mécanisme d'écoulement à la surface du névé. Les bandes de stratification n'ont pas de rapport avec les irrégularités du mouvement différentiel. Les bandes bleues dans les arêtes sont divisées en 3 catégories : 1° celles qui sont de vieilles bandes de glace originellement présentes dans le névé ; 2° les restes des premières fissures et crevasses ; 3° celles qui représentent les poussées planes et sont causées par le mouvement laminaire de larges couches de glace. A. GROSS.

La structure de l'acide fluorhydrique solide ; GÜNTHER P., HOLM K. et STRUNZ H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 229-239). — On décrit une chambre qui permet la prise de diagrammes de Debye-Scherrer pour FH solide à 91° K. Ces diagrammes sont encore les mêmes à 151° K. soit la fraction 0,81 de la température absolue de fusion, On admet qu'ils se rapportent à la modification la plus symétrique. Celle-ci serait quadratique : $a = 5{,}45$ A ; $c = 9{,}95$ A. L'hypothèse de 16 mol. dans la maille donne la densité calculée 1,787, supérieure de 3 0/0 à celle mesurée par Biltz (1932). La structure serait celle de longues chaînes FH, allongées dans la direction de l'axe *c*, en contradiction avec les hexagones $(FH)_6$ de Simons et Hildebrand (1924) et en accord avec des diagrammes de diffraction électronique de Bauer et autres (1939). Les distances interatomiques et les angles valentiels sont en bon accord dans le modèle des auteurs et pour les résultats des auteurs américains (F-H-F = 2,7 A ; angle P_H–F_H–F_H = 134°). E. DARMOIS.

La structure de l'hydroxyde de potassium aux températures élevées ; TEICHERT W. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **243**, 138-144). — A 300°, la structure de l'hydroxyde de potassium est du type chlorure de sodium. Constante réticulaire : $a = 5{,}78$ Å. A. MORETTE.

Les structures cristallines des oxydes de rubidium et de césium ; HELMS A. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 33-40). — L'oxyde de rubidium, ORb_2, cristallise suivant le type « anti-F_2Ca » ($a = 6{,}74$ Å) ; celui du césium, OCs_2, suivant le type « anti-Cl_2Cd ». A. MORETTE.

La structure cristalline du fluorochromate de césium; KETELAAR J. A. A. et WEGERIF E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 948). — La détermination de la structure cristalline de $FCrO_3Cs$ montre qu'elle est isomorphe avec celle de $FCrO_3K$ et appartient au type scheelite ou HO_4.
(Texte en allemand) M. MARQUIS.

Structure cristalline de $OHLi.O.H_2$; PEPINSKY R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1115). — Prismes monocliniques avec $a = 7{,}63$; $b = 8{,}36$; $c = 3{,}13$ Å et $\beta = 110°{,}5$, groupe spatial $C_{2h}^3 - C2/m$. 4 molécules par maille. Chaque atome Li se trouve au centre d'un tétraèdre parfait formé par les atomes de O avec distances O-O 3,1 Å et Li — O 1,99 Å. Ces tetraèdres forment des paires avec une arête commune parallèle à l'axe *a* et les tétraèdres ainsi couplés forment une chaîne indéfinie, dans la direction *z*, à l'aide des liaisons OH. M. HAÏSSINSKY.

Structures des fluorures complexes. Hexafluogermanate de potassium et hexafluogermanate d'ammonium ; HOARD J. L. et VINCENT W. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2849-2852). — Au moyen de diagrammes de rayons X, on montre que les fluogermanates de potassium et d'ammonium qui sont isomorphes possèdent une structure hexagonale, la maille contenant une molécule et ayant les dimensions suivantes : $a = 5{,}85$ Å, $c = 4{,}775$ Å pour le sel d'ammonium, $a = 5{,}62$ Å, $c = 4{,}65$ Å pour le sel de potassium ; elle correspond au groupe spatial $D_{3d}^3 - C\,3\,m$. La structure est constituée par un agrégat de cathions univalents (K^+,NH_4^+) et d'anions en forme d'octaèdres presque réguliers ($F_6Ge^{=}$) avec G-Ge = 1,77 Å. Chaque cathion est surmonté par 9 atomes de fluor presque équidistants et 3 autres un peu plus loin. Cette structure convient au cas des fluorures complexes plutôt que la structure cubique du chloroplatinate d'ammonium. Mme RUMPF-NORDMANN.

La structure cristalline de la modification du salpêtre stable sous pression ; BARTH T. F. W. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 448-450). — Cette modification appelée NO_4K III peut être aussi obtenue par refroidissement brusque de la forme stable à haute température. Finbak et Hassel (*Ibid.*, 1938, **37 B**, p. 75 ; cf. 1938, 33 **C. P.** et 468 ; cf. 1938, 120 **C. P.**) ont proposé pour ce corps une maille rhomboédrique. En collaboration avec Ksanda, l'auteur a effectué des diagrammes qu'il interprète autrement. Le groupe serait C_{3v}^5 ; les dimensions sont $a = 4{,}365$ Å ; $\alpha = 76°56'$ (à 120° C). L'atome K étant en 000, le centre de l'assemblage plat NO_3 serait en *ppp*($p = 0{,}56$) ; une molécule dans la maille rhomboédrique. E. DARMOIS.

Réseaux de fluorine à emplacements d'anions vides; ZINTL E. et CROATTO U. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 79-86). — Etude du système O_2Ce-O_3La_2 par les rayons X ; détermination de la structure et des constantes réticulaires des cristaux mixtes que forment ces oxydes lorsque la proportion de O_3La_2 dépasse 44 molécules 0/0. Le réseau comporte, dans ce dernier cas, des emplacements d'anions qui demeurent inoccupés. A. MORETTE.

Sur la structure de quelques bihalogénures; DÖLL W. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 239-258). — L'étude aux rayons X d'un certain nombre de bihalogénures a montré que : F_2Eu possède la structure de la fluorine; Br_2Ca celle du chlorure de calcium. Cl_2Ba celle du chlorure de plomb; Br_2Ba, I_2Ba, Cl_2Sm, Cl_2Eu, I_2Yb, celle de l'iodure de cadmium. A. MORETTE.

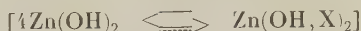
La forme α des hydroxydes de métaux bivalents; FEITKNECHT W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 766-784). — L'auteur désigne sous ce nom un type de structure qu'on rencontre dans des hydroxydes fraîchement précipités de leurs solutions salines par les alcalis, et qui fournissent des diagrammes de rayons X semblables, particulièrement pauvres en lignes. 1° L'hydroxyde bleu de Cd possède cette structure α : elle comporte, entre des couches principales ordonnées sensiblement parallèles et distantes de 8 Å environ, des couches non ordonnées; la proportion de l'hydroxyde ordonné à l'hydroxyde non ordonné est de 4 molécules à 1, ce qui peut s'exprimer par la formule :



$$[4\,Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)_2]$$

2° L'α-hydroxyde de Zn a la même structure en couches doubles, avec des couches principales du type C_6 dis-

tantes de 8 Å environ et des couches intermédiaires non ordonnées où une petite partie des ions OH doit être remplacée par des anions étrangers mono ou bivalents; la formule de constitution serait :



3° L'α-hydroxyde de Cd a exactement la même structure. 4° On n'a pu obtenir jusqu'ici d'α-hydroxyde de Ni. 5° Par contre la forme α se rencontre dans les hydroxydes doubles Ni-Zn et Co-Zn, la couche non ordonnée étant constituée dans le premier par de l'hydroxyde de Zn et dans le second par de l'hydroxyde de Co, dont les atomes de Co s'échangent au fur et à mesure du vieillissement contre les atomes de Zn de la couche ordonnée avec virage de la coloration du bleu au rose. (Texte en allemand.) Y. MENAGER.

Sur la structure cristalline de Al_3Ti, Al_3Nb, Al_3Ta et Al_3Zr; BRAUER G. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 1-22). — Etude aux rayons X de ces composés par la méthode des poudres. Al_3Ti a été préparé par réduction de F_6TiK_2 au moyen de l'aluminium, Al_3Nb et Al_3Ta proviennent de la réduction des fluorures doubles de potassium et de niobium ou de tantale par l'aluminium, Al_3Zr résulte de l'action de l'aluminium sur F_6ZrK_2. Les composés définis ont été isolés par l'intervention d'un réactif convenable. Al_3Ti, Al_3Nb, Al_3Ta possèdent tous une structure quadratique et $ZrAl_3$ une structure quadratique centrée. Calcul des constantes réticulaires. A. MORETTE.

Recherches aux rayons X sur $Cl_2LiBi_3O_4$ et sur des composés analogues; SILLEN L. G. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 41-46). — Description d'un nouveau composé de formule $Cl_2LiBi_3O_4$ résultant de l'action de l'oxyde de bismuth BiO sur le chlorure de lithium fondu. L'auteur a pu obtenir d'une façon analogue les corps répondant aux formules : $Br_2LiBi_3O_4$, $I_2LiBi_3O_4$, $Cl_2NaBi_3O_4$, $Br_2NaBi_3O_4$, $I_2NaBi_3O_4$, $Br_2Cd_2Bi_2O_4$. Excepté les dérivés iodés qui sont jaunâtres, tous sont incolores; ils possèdent tous la même structure quadratique.
A. MORETTE.

La structure cristalline de I_6SnRb_2 et I_6SnCs_2; WERKER W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 257-258). — L'étude aux rayons X de I_6SnRb_2 et I_6SnCs_2 montre que ces complexes ont une structure cristalline qui comme celle des complexes avec Br_4Sn et Cl_4Sn appartient au type Cl_6PtK_2. (Texte en allemand.)
M. MARQUIS.

Correction à « examen par rayons X de la structure du nitrure de bore »; BRAGER A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 902). — Le groupe spatial est C_{6v}^4 et non C_{3h}^1 comme on l'a indiqué dans un précédent article (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1937, **7**, 699; cf. 1938, 156 **C. P.**).
(Texte en anglais.) A. GROSS.

Examen aux rayons X du nitrure de titane. II. Structure de quelques produits intermédiaires formés dans la préparation du nitrure de titane; BRAGER A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 887-902). — La structure du β-Cl_4Ti. 4 NH_3 (évolution à basse température) est établie. Les groupes spatiaux sont D_{2d}^9, D_{2d}^{11}, D_{4h}^{17}, et C_{4v}^9. La maille est cubique, la longueur d'arête est $a = 7,72$ Å. Le nombre de molécules dans la maille est $z = 2$. Les positions atomiques sont les suivantes :

2 Ti : (0,0,0,) ;(1/2,1/2,1/2) :

4 Cl : $(0,0,z)$; $(0,0,\bar{z})$; $(1/2.1/2,1/2+z)$;
$(1/2.1/2,1/2-z)$; $z_{Cl} = 0,26_5$

4 Cl : (0,1/2,1/4); (1/2,0,1)4); (1/2,0.3/4); (0,1/2,3/4) :

8 N : $(x,x,0)$; $(\bar{x},\bar{x},0)$; $(x,\bar{x},0)$; $(\bar{x},x,0)$;
$(1/2+x,1/2+x,1/2)$; $(1/2-x,1/2-x,1/2)$;
$(1/2+x,1/2-x,1/2)$; $(1/2-x,1/2+x,1/2)$;
$x_N = 0,30$

La structure de α-Cl_4Ti. 4 NH_3 (évolution à haute température) également déterminée. La maille est cubique $a = 3,86$ Å, $z = 1/4$. Les groupes spatiaux sont les mêmes que dans la structure de $ClNH_4$. Les positions atomiques sont les suivantes :

Cl : (0,0,0); N : (1/2,1/2,1/2); 1/2 Ti : (1/2,0,0);
(0,1/2,0); (0,0,1/2)

Les ions titane sont distribués au hasard aux places vacantes (au nombre de 12 pour un ion).

On discute également la structure de $TiCl_2(NH_2)_2$, produit probable de l'ammonialyse. La maille est cubique $a = 3,86$ Å, $z = 1/2$. Les positions atomiques sont les suivantes :

Cl : (0,0,0); N : (1/2,1/2,1/2); 1/2 Ti : (1/2,0,0);
(0,1/2,0); (0,0,1/2)

Le titane est distribué au hasard aux places vacantes (au nombre de 6 par ion). (Texte en anglais.)
A. GROSS.

La structure cristalline des halogénures de cyanogène. I. La structure de l'iodure de cyanogène; KETELAAR J. A. A. et ZWARTSENBERG J. W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 448-452). — L'étude aux rayons X de la structure cristalline de ICN montre que les dimensions de la cellule-unité rhomboédrique sont les suivantes : $a = 4,44 \pm 0,02$ Å ; $\alpha = 101°,24' \pm 10'$. Le groupement spatial probable est C_{3v}^5.
(Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Structure du dihydrate de molybdocyanure de potassium. Configuration du groupe molybdooctocyanure; HOARD J. L. et NORDSIECK H. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2853-2863). — Etude au moyen des rayons X de $(CN)_8MoK_4, 2\,OH_2$: maille orthorhombique, contenant 4 molécules, avec $a_0 = 16,55$ Å, $b_0 = 11,70$ Å, $c_0 = 8,68$ Å, groupe spatial $D_{2h-Pnma}^{16}$. On recherche au moyen de projections de Patterson sur 3 plans axiaux les coordonnées approximatives du molybdène et du potassium. Ces résultats sont suffisants pour déterminer les phases des amplitudes de réflexion plus importantes (*hkO*) et (*hOl*) ainsi que les projections de Fourier complètes sur les plans (001) et (010). La structure est un agrégat d'ions K^+, $(CN)_8Mo^{==}$ et de molécules de OH_2. La configuration du groupe $(CN)_8Mo$ la plus vraisemblable semble être le groupe de symétrie $D_2^d - 42m$.; le polyèdre correspondant est un dodécahèdre à faces triangulaires.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Structure cristalline du di-n-propylmonocyanure d'or; PHILIPPS R. F. et POWELL H. M. (*Proc. roy. Soc.* A, 1939, **173**, 147-159) — Cristaux du système orthorhombique $a_0 = 17,06$, $b_0 = 22,36$, $c_0 = 10,0$ Å, groupe spatial *P.c.a.* Il y a 16 molécules de formule $AuPr_2CN$ par cellule. Une analyse de Patterson et les synthèses de Fourier sur (001), (100) et (010), deux de celles-ci n'étant pas centrosymétriques ont été faites et montrent que la véritable molécule comprend 4 de ces unités. La molécule est basée sur un carré, les atomes d'or le long de chaque côté sont, aux angles, liés aux groupes CN et deux groupes propyle sont reliés à chaque atome d'or. La longueur du côté est 5,18 Å, en accord avec la structure —Au-C≡N→Au—. Les 4 cova-

lences de l'atome d'or aurique sont à angle droit et coplanaires, la longueur de liaison est 1,3 Å. Bien que les synthèses soient basées sur des intensités estimées visuellement et que la structure contienne des atomes lourds, les positions générales des groupes propyle et CN largement recouvertes sont nettement mises en évidence, particulièrement dans la projection centrosymétrique (001). Par des considérations spatiales on assigne des positions plus définies aux atomes plus légers en accord avec les projections et les 144 atomes de la cellule unité ont été localisés. Les liaisons des atomes d'or aux groupes propyle sont toutes dans le plan du carré, mais le reste des groupes propyle est disposé en dehors de ce plan de façon compliquée. Les distances intermoléculaires ne sont pas inférieures à 3,4 Å. On attribue la faible symétrie de la structure à la difficulté d'arrangement d'une molécule gauche sans vides.

A. GROSS.

Les constantes réticulaires des oxydes des métaux des terres rares; BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 273-280). — Détermination des constantes réticulaires des sesquioxydes des métaux des terres rares. Etablissement de la courbe représentative des largeurs de maille en fonction du numéro atomique; deux groupes apparaissent ainsi : l'un comprend les métaux allant du néodyme au gadolinium, l'autre les métaux allant du gadolinium au lutécium.

A. MORETTE.

Sur la lautite SAsCu; WEIL R. et HOCART R. (*C. R.*, 1939, **209**, 444-445). — La lautite, minéral fort rare, a été retrouvée récemment près de Sainte-Marie-aux-Mines. Un cristal isolé a pu être étudié aux rayons X et ses radiogrammes ont été comparés à ceux du groupe blende-chalcopyrite-cuivre gris. La lautite présente un clivage pinacoïdal facile et parfait, parallèle à l'allongement des cristaux et deux autres clivages moins faciles et beaucoup moins réguliers. Son réseau orthorhombique peut se déduire d'un réseau cubique à faces centrées ayant les dimensions de celui de la blende. Le volume de la maille période vaut environ 1,5 fois environ celui de la blende et contient 4 fois le motif SAsCu, soit 12 atomes.

Y. MENAGER.

Polymorphisme des micas et diffusion X des réseaux de silicates; HENDRICKS S. B. (*Nature*, 1939, **143**, 800). — L'auteur montre que les couches de silicate d'aluminium des micas genre biotite sont empilées de diverses façons conservant la coordination d'ordre 12 des intercouches d'ions potassium. Le remplissage incomplet des positions de coordination d'ordre 8 dans une couche de muscovite a pour résultat une structure distordue. La diffusion des rayons X par quelques biotites résulte d'une combinaison désordonnée de types d'empilement. La variation des angles entre axes optiques des micas est largement due à des différences de structures.

L. BRÜNINGHAUS.

La structure cristalline des paraffines normales à longue chaîne. La forme du groupe $>CH_2$; BUNN C. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 482-491). — L'auteur a déterminé par les rayons X la structure des paraffines, en choisissant les corps à chaîne longue (de plus de 130 atomes de carbone), dont l'étude est notablement plus simple. Les cristaux de ces paraffines sont orthorhombiques ($a_0 = 7,40$ Å, $b_0 = 4,93$ Å et $c_0 = 2,534$ Å). La distance C-C est égale à 1,53 Å et l'angle du zig-zag à 120°. Les diagrammes de densité électroniques ont été obtenus par une synthèse de Fourier. Ils montrent que la forme d'un groupe CH_2 est loin d'être sphérique : le nuage électronique est plus étiré dans le plan des trois noyaux. On attribue à ce fait les grandes erreurs systématiques relatives aux intensités diffractées qu'on constate dans les travaux antérieurs.

B. VODAR.

Etude par les rayons X de la série des polyesters du décaméthylène; FULLER C. S. et FRISCH C. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2575-2580). — Les auteurs ont préparé les esters de décaméthylène des acides oxalique, succinique, glutarique, adipique, subérique, azélaïque, sibacique; ces polyesters ont un P. A. d'au moins 10.000. On a déterminé les diagrammes de rayons X des fibres orientées de ces composés. Les mesures effectuées sur ces diagrammes montrent que dans tous les cas les molécules sont en forme de zigzag. Sauf dans le cas de l'ester oxalique, toutes les structures correspondent au même arrangement des fibres. Dans le cas de certains esters, on indique la présence de certaines formes cristallines. Les auteurs interprètent les résultats d'après la théorie de Schoon.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Structure cristalline de la diphénylamine. I; DHAR J. (*Indian J. Phys.*, 1939, **13**, 27-29). — D'après des mesures goniométriques sur des cristaux de diphénylamine, du type holoédrique monoclinique, on obtient les éléments suivants : $a : b : c$, 1,01 : 1 : 2,78, $\beta = 91°,30'$. Les déterminations aux rayons X indiquent $a_0 = 14,0$ Å, $b_0 = 13,9$ Å, $c_0 = 39,5$ Å, soit, pour le rapport axial 1,01 : 1 : 2,84. Le nombre de molécules par cellule unité est de 32.

R. FREYMANN.

Structure cristalline de l'hydrobromure de glucosamine; COX E. G. et JOFFREY G. A. (*Nature*, 1939, **143**, 894-895). — Les résultats de la présente étude établissent la correction de la configuration assignée aux dérivés du glucose et montrent en particulier que la chitosamine est définitivement un dérivé du glucose. Les résultats indiquent aussi l'existence de l'anneau du sucre pyranose et précisent que dans les dérivés du glucose α les groupes liés au premier et au second atome de carbone sont en position *cis*.

L. BRÜNINGHAUS.

La forme cristalline des p-arsanilates alcalin; GILTA G. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 315-325). — 1° *p*-arsanilate de Na : trois hydrates : un hydrate à 3 OH_2 orthorombique (dans l'eau à 50°), un hydrate à 5 OH_2 (en milieu hydro-alcoolique à T ordinaire), et un hydrate à 6 OH_2 de forme aiguillée. La présence d'impuretés peut provoquer la formation de mâcles. Les températures de transition des hydrates à 6, 5 et 3 OH_2 sont respectivement 37° et 49°; la transformation du premier dans le second donne lieu à l'apparition de belles figures de déshydratation. 2° *p*-arsanilate de Rb : cristaux orthorhombiques où l'angle apparent des axes optiques est égal à la moitié de celui des cristaux isomorphes du sel de K. 3° *p*-arsanilate de Cs : deux hydrates : 1 hydrate à 1 OH_2, orthorhombique et un hydrate à 3 OH_2, monoclinique, de constantes voisines de celles des hydrates du sel de Na à 5 et 6 OH_2 et qui se transforme à l'air libre en monohydrate.

Y. MENAGER.

Propriétés optiques de l'acide sulfamique; BRYANT W. M. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2551). — Détermination de l'indice de réfraction et de l'angle des axes optiques de SO_3NH_2 en lumière verte (5461 Å).

Mme RUMPF-NORDMANN.

Analyse cristalline par rayons X du trans-azobenzène; DE LANGE J. J., ROBERTSON J. M. et WOODWARD (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **171**, 398-410). — La structure et les dimensions moléculaires de l'azobenzène ordinaire ou trans sont déterminées par analyse quantitative aux rayons X. Le cristal est isomorphe des structures des séries du dibenzyle, il est donc possible de faire une application directe de la méthode par séries de Fourier sans supposer qu'il y a un modèle nouveau pour la molécule d'azobenzène. La résolution des atomes N est faible. On confirme pour N=N

1,23 ± 0,05 Å. La distance C-N est 1,41 ± 0,03 Å, impliquant un rapport entre l'anneau benzénique et la liaison N=N. L'angle de valence N=N-C est 121°,5 ± 3°. Deux molécules indépendantes contribuent à l'asymétrie cristalline : L'une est complètement unie alors que dans l'autre les anneaux sont dans des plans distants de 0,32 Å. Cette différence d'orientation de la seconde molécule par rapport au plan est accompagnée de petites variations de dimensions. On donne les orientations des molécules et les coordonnées des atomes par rapport aux axes du cristal. La distance minimum d'approche intermoléculaire est de 3,5 à 3,6 Å.

A. GROSS.

Sur une inégalité concernant les sommes dans les réseaux; RAO B. S. M. et IYENGAR K. V. (*Proc. Indian Acad. Sc.*, 1938, **8**, 524-528). — Selon Raman et Krishnan, l'anisotropie optique des molécules d'un liquide devrait diminuer quand on tient compte de l'influence du champ moléculaire voisin. L'étude théorique de cette influence a conduit les auteurs à étudier quelques inégalités liées aux sommes dans les réseaux, inégalités présentant un intérêt mathématique. Cas d'un réseau rhombique de dipôles statiques ; cas d'un réseau plan. R. FREYMANN.

Sur les variations de structure de l'eau sous l'influence des ions dissous; KUJUMZELIS T. G. (*Z. Physik*, 1938, **110**, 742-759). — Les recherches sur les spectres Raman des électrolytes en solution aqueuse ont démontré l'existence d'actions différentes sur la structure de l'eau des divers électrolytes ; des expériences récentes sont discutées et on considère l'influence de l'hydratation, de la viscosité et de la mobilité des ions. Conclusions sur les variations de structure de l'eau par addition de divers électrolytes.

M[me] M. FREYMANN.

La structure du potassium liquide; GINRICH N. S. et WALL C. N. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1116). — Analyse de diagrammes de diffraction de rayons X par K liquide à 70° et 395° C. M. HAÏSSINSKY.

Sur la grandeur et la forme des essaims de molécules dans les liquides anisotropes; ZWETKOFF W. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 97-106). — La valeur trouvée par l'auteur pour le coefficient de viscosité de l'azoxyanisol, dans ses essais en champ magnétique tournant, ne concorde avec d'autres déterminations qu'à la condition d'admettre que la particule tournant avec le champ soit non une molécule unique, mais un groupe important de molécules, de diamètre 7×10^{-5} cm. Le groupe effectue des oscillations désordonnées autour de sa position d'équilibre, dont il s'écarte en moyenne de 1°. (Texte en allemand.)

J. LENOIR.

Diffraction de rayons X par l'éthanol liquide; HARVEY G. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1115). — Courbes de diffraction obtenues avec C_2H_5OH liquide à — 75° C. L'analyse donne pour la distance C-C 1,54 Å, pour C-O 1,43 Å et 2,4 Å, pour O-O intramoléculaire 2,9 Å.

M. HAÏSSINSKY.

Propriétés électriques des solides. IV. Influence de l'histoire thermique des matières plastiques constituées par des chlorures de polyvinyle; FUOSS R. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2329-2334). — L'auteur a constaté que les propriétés électriques des matières plastiques constituées par des chlorures de polivinyle ne dépendaient pas de leur histoire thermique. L'augmentation de la durée et de la température de chauffe augmente la conductance. On peut suivre la pyrolyse en ajoutant un composé soluble de Pb, tel que l'abiétate comme plastifiant et déterminer ensuite la conductance pour des durées et des températures variables de chauffe. La constante diélectrique varie avec le temps de telle façon qu'un mécanisme de relaxation est vraisemblable. Il y a une corrélation étroite entre la conductance, la constante diélectrique et le facteur de perte. — ID. **V. Leur variation à 40° avec la fréquence et la composition dans le système chlorure de polyvinyle-phosphate de tricrésyle;** (*Ibid.*, p. 2334-2340). — On a étudié, pour toute l'échelle de concentrations, les constantes diélectriques et les facteurs de perte à 40° entre 20 et 10 kilocycles, sous bas voltage. En fonction de la composition, l'absorption maxima et la dispersion diélectrique correspondent à la composition 70 à 50 0/0, tandis que la viscosité macroscopique varie beaucoup plus rapidement avec la composition pour ce domaine. On montre une différence caractéristique entre les dipôles libres et les polymères dipolaires : la distribution d'orientation des premiers est normale alors que celle des seconds est déterminée par l'orientation de la chaîne.

M[me] RUMPF-NORDMANN.

Recherches sur la structure réticulaire de la cellulose naturelle; KIESSIG H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 79-102). — L'auteur refait l'historique des divers modèles proposés pour la cellulose depuis Polanyi (1921). L'accord semblait se faire sur le modèle de Meyer-Mark (1928). Un travail de Sauter (1937) a remis en question des points déjà résolus. Les nouvelles expériences de l'auteur conduisent à rejeter les résultats de Sauter. E. DARMOIS.

Sur les relations entre les réseaux des celluloses naturelle et hydratée; SAUTER E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 294-308). — Suite de la polémique engagée avec Meyer et Mark (*Ibid.*, 1937-1938). D'autres auteurs ont vérifié les allégations de Sauter : 1° le réseau de Sponsler et Dore est convenable ; 2° on trouve des ordres impairs dans les réflexions provenant de la base des fibres ; exemple (030). Une nouvelle discussion montre que ces conclusions doivent être maintenues.

E. DARMOIS.

Influence de la température sur le système cellulose-soude-eau; SOBUE H., KIESSIG H. et HESS K. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 309-328). — L'un des auteurs (H) et ses collaborateurs ont établi l'existence de 4 combinaisons de la cellulose avec HONa. Dans le présent travail, on baigne des fibres de ramie dans des solutions de soude de concentration convenable et on étudie les fibres gonflées aux rayons X, aux températures de — 5 à + 60°. On met ainsi en évidence l'existence de deux combinaisons nouvelles dont l'une a une maille orthorhombique. On trace le diagramme complet de formation des divers composés en fonction de T et de la concentration et donne la composition exacte de divers produits. E. DARMOIS.

Sur la période le long des fibres de la cellulose sodée I; SOBUE H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 329-332). — Hess et Trogus (1931) ont donné 20 Å pour cette équidistance ; Schramek (1934) a contesté cette valeur. L'auteur discute de nouveaux diagrammes et donne 20,5 Å pour la valeur la plus probable.

E. DARMOIS.

Etude aux rayons X de quelques nouveaux types de rayonne italienne; MILONE M. (*Chimica e Industria*, 1939, **21**, 567-571). — Etude, par comparaison des diagrammes de rayons X de divers types de rayonne, des relations existant entre les caractéristiques des diagrammes et les propriétés mécaniques des fibres étudiées, selon les variations dans les méthodes de fabrication. La meilleure ténacité présentée par quelques nouveaux types de rayonne provient du fait que dans ceux-ci la presque totalité des fibrilles est orientée parallèlement à l'axe du fil, à cause de la forte tension qu'on lui applique à la sortie du bain coagulant. On propose, pour la mesure de la teneur en fibrilles orien-

tées selon l'axe du fil, l'emploi d'un indice de parallélisme facilement calculable à partir du diagramme.

G. LAPLACE.

Températures de dévitrification de solutions de séries d'hydrates de carbone; LUYET B. J. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 881-885). — Etude de dévitrification par réchauffement de solutions rendues vitreuses par refroidissement rapide (plusieurs centaines de degrés à la seconde); la température limite de dévitrification, quoique assez précise, est un peu étalée. Les solutions des corps à poids moléculaires élevés, gommes, agar, gélatine) se dévitrifient au voisinage de — 10° C, tandis que celles de corps à faible poids moléculaire (formaldéhyde, éthylène-glycol, glycérol) se dévitrifient vers — 80° et — 60° C. L'influence des radicaux est bien définie, mais les études ne sont pas encore assez complètes pour établir une théorie d'ensemble.

P. HENRY.

Figure de diffraction de rayons X par un sol cristallin de caoutchouc préparé à partir d'une solution éthérée; CLARK G. L., GROSS S. T. et SMITH W. H. (*Bur. Stand. J. Research*, 1939, **22**, 105-109). — Ce travail fait suite à l'étude aux rayons X d'un gel de caoutchouc obtenu à partir d'une solution d'éther refroidie entre — 40° et — 50°; la nature cristalline du sol n'avait pu être démontrée que par la lumière polarisée. On parvient ici à en obtenir le diagramme en utilisant une plus grande quantité de matière et une distance plaque-échantillon plus faible. Les distances réticulaires trouvées concordent avec celles obtenues dans le travail cité : 6,21 Å, 5,00 Å, 2,71 Å, 3,71 Å.

M[lle] M. L. ALLAIS.

Sur les combinaisons macromoléculaires. Détermination du réseau du caoutchouc; SAUTER E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 292-293). — L'auteur a proposé antérieurement une maille orthorhombique pour le caoutchouc : $a = 12{,}60$ Å ; $b = 8{,}20$ Å ; $c = 8{,}91$ Å. Une polémique a été engagée à ce sujet avec Meyer et Mark. Récemment Morss a repris la question et proposé deux mailles équivalentes. La maille II de Morss n'est autre que celle de l'auteur qui représenterait ainsi actuellement au mieux les propriétés du caoutchouc cristallisé.

E. DARMOIS.

Sur la théorie statistique de l'élasticité du caoutchouc et des expériences relatives à la question; GUTH E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 593). — L'élasticité élevée et réversible du caoutchouc et ses propriétés termoélastiques sont interprétées en admettant que les molécules à longue chaîne de ce corps présentent deux mouvements browniens, dont l'un est dû à la possibilité de libre rotation autour des liaisons *c-c* et l'autre au mouvement de la chaîne entière.

M. HAÏSSINSKY.

Recherches aux rayons X sur l'état cristallin du caoutchouc; GEHMAN S. D. et FIELD J. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 591). — Le caoutchouc pourrait, d'après les diagrammes obtenus par diffraction de rayons X, prendre une structure cristalline soit par traction, soit par congélation. On observe, dans le premier cas, une structure fibreuse, dans l'autre, des anneaux de Debye et Scherrer.

M. HAÏSSINSKY.

Activité catalytique et orientation cristalline de pellicules métalliques; BEECK O., WHEELER A. et SMITH A. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 601). — Préparation de pellicules d'épaisseur variable de Ni, Fe, Pd et Pd et douées d'une forte activité catalytique reproductible par condensation de vapeurs sur du verre dans une atmosphère d'un gaz inerte sous basse pression et à la température ordinaire.

M. HAÏSSINSKY.

Préparation et structure de pellicules métalliques orientées; SMITH A. E. et BEECK O. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 602). — Le degré d'orientation des pellicules préparées par la méthode indiquée dans l'extrait précédent dépend de la pression du gaz inerte et de l'épaisseur. Des pellicules de 3000 couches atomiques de Ni sur verre sont complètement orientées si le dépôt a été effectué sous 1 mm. Hg de N_2 ou A, tandis que les mêmes pellicules formées dans le vide ne sont pas orientées, quoique leur orientation augmente avec l'épaisseur. On étudie l'influence de l'air, de O_2, de la vapeur OH_2.

M. HAÏSSINSKY.

Température de dévitrification de solutions aqueuses; LUYET B. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1132). — Par la méthode d'immersion de couches minces dans l'air liquide, l'auteur a vitrifié des solutions aqueuses de chlorure, sulfures, nitrates, etc., inorganiques ainsi que de nombreuses substances organiques. Ces solutions cristallisent par augmentation de la température. Les courbes de la dévitrification en fonction du temps sont parallèles à l'axe du temps pour un intervalle étroit de température. Ceci est contraire à l'opinion généralement admise que tout verre finirait par cristalliser après un temps suffisamment long. Les températures de dévitrification croissent avec la complexité moléculaire des substances dissoutes. Les solutions fortement concentrées ne dévitrifient à aucune température.

M. HAÏSSINSKY.

Recherches physicochimiques sur la structure fine des verres. II; KORDES E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 119-152). — On rappelle les résultats et les notations du mémoire I (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 1). La réfraction moléculaire de certains verres peut se calculer à l'aide d'incréments constants. Exemples : $P_2O_5 . OPb$. $B_2O_3 . ONa_2$. etc. jusqu'à des teneurs importantes en base. Les incréments relatifs aux atomes O varient avec la façon dont ces atomes sont liés aux Si ou Al. On discute l'influence polarisante de divers atomes sur la réfraction : exemple, comparaison des orthosilicates vrais et pseudo, etc. On donne des formules permettant le calcul des volumes moléculaires de certains verres acides (phosphates et silicates). — **III. Verres binaires et pseudobinaires sans effet notable de contraction;** ID., *Ibid.*, 1939, **43 B**, 173-190). — Il s'agit de verres pour lesquels le volume moléculaire est sensiblement donné par la règle d'additivité. Sont dans ce cas d'abord les verres dits « de coordination » parmi lesquels on étudie les systèmes $SiO_3Ca . SiO_3Na_2$; $Si_2O_5Ca . Si_2O_5Na_2$: $SiO_4Pb_2 . (BO_3)_2Pb_3$, etc. On examine ensuite des combinaisons moléculaires telles que $B_2O_3 . Sb_2O_3$ et des combinaisons d'un corps organique avec un corps inorganique. Pour certains de ces verres, la réfraction moléculaire est aussi additive.

E. DARMOIS.

Blocs de verres siliceux à structure mosaïque; SHISHCOV N. A. (*Techn. Phys. U. S. S. R.*, 1938, **5**, 666-676). — Par sédimentation des couches primitivement homogènes, les silicates se déposent en couches striées. Ce phénomène serait dû à un dépôt par couches de grains d'inégale grosseur. Les corps qui donnent naissance à ce phénomène (quartz, cristobalite, silice vitreuse, verre ordinaire), doivent donc être formés de petites particules enchevêtrées. L'existence de cette structure en mosaïque et des vides et fissures entre les particules expliquerait l'adsorption et la fragilité de ces substances. La taille des grains serait de l'ordre de 700 Å et la taille des intervalles de 12 Å environ,

J. CAHEN.

Recherches de stoechiométrie. Etude de l'influence de la structure moléculaire sur la chaleur latente de fusion. Un nouvel état mésomorphe; VAN DE VLOED A. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 229-268). — A partir des courbes de congélation de mélanges binaires de composés organiques

formant des solutions idéales, on a calculé la chaleur latente de fusion de dérivés perméthylés et perhalogénés du méthane, de structure spatiale connue. Les résultats prouvent que c'est cette structure seule qui détermine la valeur de l'entropie de fusion ; la T de fusion et la forme des molécules à ce moment sont les seuls facteurs qui interviennent. Les molécules « globulaires » possèdent une chaleur latente de fusion faible. N'importe quel atome ou groupement peut contribuer à rendre la molécule globulaire, pourvu que son volume, sa forme ou sa zone d'action ne soient pas trop différents de ceux des autres éléments. Même une molécule asymétrique peut devenir globulaire si par rotation autour d'un axe sa zone d'action devient sphérique ou ressemble à un ellipsoïde de révolution. Ces considérations ont permis de déterminer la structure spatiale de dérivés mono-substitués du cyclohexane. D'autre part l'étude des substances organiques à molécules globulaires immédiatement au-dessous du point de fusion montre qu'on a alors affaire à un nouvel état mésomorphe, présentant à la fois des propriétés de l'état solide et de l'état liquide. Le succinonitrile ne présente pas cet état. Y. MENAGER.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Sur quelques méthodes pour la détermination de la vitesse des réactions chimiques en phase gazeuse; SILCOCKS C. G. et TRAVERS M. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 656-665). — Indication des précautions à prendre pour mesurer avec précision les vitesses des réactions chimiques, en particulier dans la période initiale. B. VODAR.

Sur la vitesse de décomposition de l'hydrure de polonium ; ADLER E. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 197-208). — Le gaz H_2Po a été préparé par l'action d'un acide contenant de Po sur une poudre de Mg. La décomposition a été effectuée dans un tube de verre argenté et relié, à l'aide d'un fil de Pt soudé au verre, soit au sol soit à une tension de manière à fonctionner directement comme chambre d'ionisation. La décomposition a été mesurée à 34°,5 et 0° C. Le coefficient de température est très faible et est positif. La réaction serait du premier ordre. Le gaz est très sensible à l'air et à l'humidité. La vitesse de décomposition diminue avec le temps et devient pratiquement nulle (après 1 3/4 h. à 34°,5). M. HAÏSSINSKY.

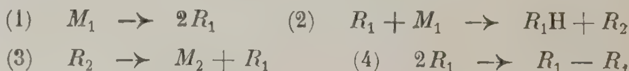
Sur une méthode de détermination expérimentale de la vitesse de dissociation du soufre gazeux; REINHOLD H. et SCHMITT K. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 371). — Méthode basée sur la mesure de la conductibilité électrique dont la valeur dépend de l'état de dissociation de la vapeur de soufre. A. LAVASTE.

Discussion sur la décomposition thermique des hydrocarbures ; (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 870-874). — Y prennent part Hinshelwood, Travers, Steacie. Schultze, etc. Il s'agit d'abord de savoir si la décomposition de l'éthane est homogène ou non ; d'après l'action de NO, il pourrait y avoir plusieurs réactions primaires. L'une serait peut-être influencée par les parois. On indique un procédé graphique permettant de distinguer si NO agit sur les réactions primaires ou secondaires. Küchler communique des résultats sur C_2H_6 montrant nettement l'influence des dimensions et de la nature des parois. A une critique de Steacie prétendant que Travers opère toujours avec des gaz et des parois « frais », celui-ci fait remarquer qu'il a étudié les réactions secondaires alors que les autres se sont limités systématiquement aux réactions primaires ; ses expériences ne sont donc pas comparables aux autres. E. DARMOIS.

Décomposition thermique homogène de quelques hydrocarbures cycliques; KÜCHLER L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 874-880), — Sont étudiés le cyclohexène, le cyclohexane, le méthylcyclopentane. On décrit une microméthode d'analyse permettant d'opérer sur 1 à 2 cm³ de gaz à pression et température ordinaires. Vers 800° K le cyclohexène se décompose en donnant $C_6H_{10} = C_2H_4 + C_4H_6$ (butadiène); la réaction est du premier ordre ; $\log k = 12{,}95 - 57500/2{,}3\,RT$ (sec.) ; suivant des réactions secondaires. Le cyclohexane est plus difficile à décomposer ; après une période d'inhibition la réaction est de premier ordre ; $\log k = 11{,}7 - 13{,}000/T$ (mm. Hg et sec.). Elle donne d'abord $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + H_2$. On trouve aussi du propylène provenant d'une rupture en deux parties égales $C_6H_{12} = 2\,C_3H_6$. Il ne se produit pas de méthylcyclopentane. Celui-ci se décompose à peu près comme C_6H_{12} ; inhibition initiale, même équation : la décomposition donne un peu plus de propylène et un peu moins de carbures en C_4. E. DARMOIS.

Application de la méthode à l'oxyde nitrique pour déceler les réactions à chaînes dans la décomposition des hydrocarbures; STAVELEY L. A. K. et HINSHELWOOD C. N. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 845-849). — La méthode a été proposée par les auteurs (1936-1937) ; l'addition de quelques mm. de NO réduit la vitesse de décomposition de certains produits. Par exemple 2 mm. de NO ramènent au tiers la vitesse de décomposition de 400 mm. d'éther. La vitesse obtenue tend vers une limite très constante; on discute diverses explications. Une seule semble acceptable ; NO supprime toutes les chaînes de réaction ; la vitesse restante est celle des réactions sans chaînes. Le rapport des vitesses des réactions « libre » et « réduite » donne la longueur moyenne de la chaîne ; on trouve ainsi pour 100 mm. de pression : 4,7 pour CH_4 à 850° C : 17,8 pour C_2H_6 à 600° C, etc. La longueur absolue des chaînes varie d'un cas à l'autre et comprend par exemple pour $O(CH_3)_2$ environ 400 molécules. Les réactions inhibées par NO semblent de plusieurs sortes. Par exemple la courbe d'inhibition (vitesse en fonction de la quantité de NO) dépend de la pression du corps étudié pour C_2H_6 ; elle n'en dépend pas pour l'éther. Dans le premier cas, on pense que deux mécanismes d'arrêt existent : un binaire prédominant à basse pression, un ternaire à haute pression ; le binaire serait probablement la rencontre de deux radicaux éthyle, le ternaire celle de deux atomes H ou d'un H et un éthyle sur une 3e molécule, Pour l'éther. le processus d'inhibition doit concurrencer un autre processus qui ne dépend pas de la pression ; on pense à une décomposition du radical avec lequel NO se combine. Un chaînon serait probablement la décomposition de $CH_2.O.C_2H_5$. L'oxyde nitrique est effectivement consommé dans ces réactions. E. DARMOIS.

La décomposition des hydrocarbures induite par les radicaux libres; RICE F. O. et POLLY O. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 850-854). — L'un des auteurs a proposé une théorie d'après laquelle la décomposition d'un hydrocarbure est une réaction à chaînes propagée par un radical provenant, soit de la décomposition du produit essayé, soit d'une source différente. Le schéma de réaction est dans le premier cas.



(1) $M_1 \rightarrow 2R_1$ (2) $R_1 + M_1 \rightarrow R_1H + R_2$

(3) $R_2 \rightarrow M_2 + R_1$ (4) $2R_1 \rightarrow R_1 - R_1$

Dans le deuxième cas, (1) est remplacé par $M_0 \rightarrow 2\,R_1$. Enfin il peut arriver que la chaîne finisse, non par la recombinaison (4), mais par (5) $R_1 + R_2 \rightarrow R_1R_2$. On soumet ces différents cas au calcul, en traitant successivement les cas où on peut admettre un état quasi stationnaire et où la décomposition de M_0 est au contraire très rapide. Le calcul donne la longueur de la chaîne dans tous les cas. On décrit l'appareil employé pour les expériences ; le carbure est mélangé au promoteur et introduit ensuite dans le vase à réaction. On peut ainsi mesurer la pression initiale. On communique une série de mesures sur la décomposition du butane sensibilisée par l'oxygène : température 500° C, pression du butane 100 à 600 mm. pression oxygène 0,05 à 4 mm. La longueur de chaîne varie de 10 à 150.

E. DARMOIS.

La réaction des atomes H avec le propane et mécanisme de la décomposition des paraffines ; STEACIE E. W. R. et PARLEE N. A. D. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 854-860). — Les auteurs rappellent d'abord les difficultés d'explication que rencontre le schéma de Rice-Herzfeld dans le cas de la décomposition thermique de l'éthane ; il n'explique pas en particulier la production de CH_4 confirmée récemment par l'un des auteurs. Pour réhabiliter l'explication de R. H., Taylor a proposé récemment de supposer que la production de CH_4 résulte des deux réactions $N + C_2H_5 = 2\,CH_3$; $H + CH_3 = CH_4$. Dans le but d'apporter des renseignements nouveaux, les auteurs étudient l'action d'atomes H, produits par la décharge de Wood, sur le propane ; température de 30° à 250° C. On trouve beaucoup de CH_4 à 30° et C_2H_6 au-dessus de 170°. On montre que le processus primaire est probablement $H + C_3H_8 = C_3H_7 + H_2$ (rapport H_2/C_3H_8 constant). La discussion des diverses réactions proposées montre que, à la température ordinaire, les deux réactions suivantes se produisent très facilement ;



$$H + C_2H_5 = 2\,CH_3 \qquad H + C_3H_7 = C_2H_5 + CH_3$$

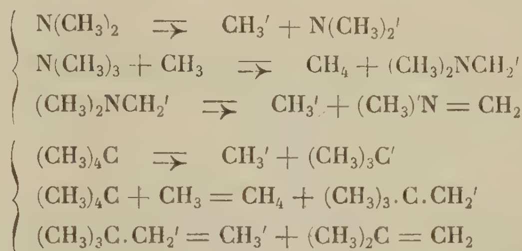
E. DARMOIS.

Sur la pyrolyse des paraffines et des oléfines à 2 et 3 atomes de carbone ; TRAVERS M. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 860-868). — Résumé d'un certain nombre d'études faites depuis 1934. La pyrolyse de l'éthane donne d'abord de l'éthylène et de l'hydrogène ; il y a ensuite formation de CH_4 et de produit benzéniques. On donne d'abord les résultats des expériences effectuées sur le mélange en équilibre des 3 substances primaires. L'équation suivante est en accord avec toutes les expériences :

$$-d/dt(C_2H_6 + C_2H_4) = d/dt(CH_4 + \text{liq. condensé}) = k[C_2H_6][C_2H_4]$$

Résultats analogues, mais encore plus compliqués à partir du propane. On a repris ensuite l'étude de la pyrolyse de l'éthane pur. On a étudié l'influence de petites quantités de NO sur la décomposition de l'éthane ; cette influence est nulle sur les réactions secondaires; ce résultat semble en contradiction avec celui de Hinshelwood d'après lequel NO agirait nettement sur la décomposition primaire. E. DARMOIS.

Sur la cinétique de la décomposition thermique du tétraméthylméthane (néopentane) ; GRAY T. J. et TRAVERS M. W. (*Trans, Faraday Soc.*, 1939, **35**, 868-870). — Le carbure est obtenu en traitant l'alcool butylique tertiaire par $Zn(CH_3)_2$; il bout à 9°,5 ; la méthode d'étude a déjà été publiée. A 500-520° il se forme du méthane ; la vitesse initiale de formation est bien représentée par une équation d'ordre 1,5. Cette vitesse diminue quand on garnit le tube de réaction ; on en déduit qu'il y a formation de radicaux CH_3. La chaleur d'activation serait de 60 cal./kg. On compare cette vitesse à celle de décomposition de C_2H_6 d'une part, des méthylamines d'autre part. Les équations suivantes montrent les analogies.



$$\begin{cases} N(CH_3)_2 \rightarrow CH_3' + N(CH_3)_2' \\ N(CH_3)_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2NCH_2' \\ (CH_3)_2NCH_2' \rightarrow CH_3' + (CH_3)'N = CH_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (CH_3)_4C \rightarrow CH_3' + (CH_3)_3C' \\ (CH_3)_4C + CH_3 = CH_4 + (CH_3)_3.C.CH_2' \\ (CH_3)_3C.CH_2' = CH_3' + (CH_3)_2C = CH_2 \end{cases}$$

E. DARMOIS.

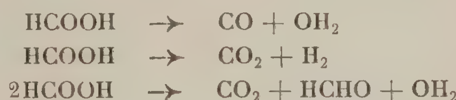
Décomposition thermique de l'azométhane ; TAYLOR H. et JAHN E. P. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 470-473). — Etude faite entre 290 et 340° C. par une méthode analytique. Le rapport des molécules de produit aux molécules d'azométhane ayant réagi est constant et égal à 1,95 pour des taux de réaction de 50 à 90 0/0. L'énergie d'activation par rapport à l'azométhane décomposé est 52.500 cal. La formation de tétraméthylhydrazine comme produit intermédiaire est évidente et les bilans calculés à partir des analyses le prouvent. — **Décomposition thermique de l'azométhane en présence d'oxyde nitrique ;** ID. (*Ibid.*, 1939, **7**, 474-478). — En présence de quantités importantes d'oxyde nitrique l'azométhane se décompose avec un faible accroissement de pression et en donnant des quantités insignifiantes d'hydrocarbures dans les produits volatils. Ceci doit indiquer une dissociation initiale de l'azométhane en azote et de radicaux libres méthyle qui se combinent avec l'oxyde nitrique pour donner de la formaldoxime. Ce dernier corps est partiellement oxydé par l'oxyde nitrique. La limite supérieure du rapport oxyde nitrique/azométhane réagissant est 2. Il est probable que l'addition de radicaux méthyle n'est pas complètement supprimée en présence d'oxyde nitrique. L'énergie d'activation de décomposition de l'azométhane en présence d'oxyde nitrique est la même que celle de l'azométhane pur. A. GROSS.

Cinétique de la décomposition thermique du formiate d'éthyle ; MAKENS R. F. et EVERSOLE W. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3203-3206). — La décomposition de $HCO_2C_2H_5$ est une réaction très lente à 300°. Mais à 375, 400 et 425°, les vitesses de réaction sont déterminées par la réaction primaire principale qui est :



$$HCOOC_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + HCOOH$$

Cette réaction est suivie par une décomposition de l'acide formique :



$$HCOOH \rightarrow CO + OH_2$$
$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$
$$2HCOOH \rightarrow CO_2 + HCHO + OH_2$$

On montre que d'autres réactions primaires de moindre importance peuvent se produire. L'énergie d'activation de la réaction donnant lieu à la production de C_2H_4 est 40010 calories. Mme RUMPF-NORDMANN.

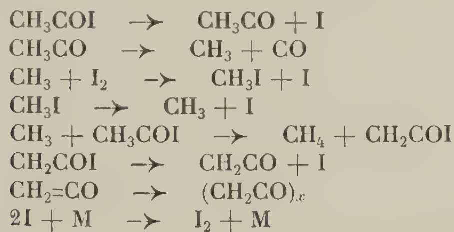
Décomposition homogène du chlorocarbonate d'éthyle ; CHOPPIN A. R., FREDIANI H. A. et KIRBY G. F. Jr. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3176 3180). — On montre que le chlorocarbonate d'éthyle se décompose d'une façon homogène suivant un mécanisme monomoléculaire entre 150 et 195° et pour une échelle de

pression comprise entre 10 et 700 mm. de Hg. La vitesse spécifique de réaction est donnée par l'équation :

$$k = 5,5 \times 10^{-10}\ e^{-29410/RT}$$

On observe un effet de parois assez faible, mais néanmoins notable puisqu'on a des résultats différents selon que l'on opère avec des récipients nus ou enrobés. On montre qu'aux faibles pressions, la constante de vitesse diminue d'une façon appréciable et que la réaction tend vers le second ordre. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes cinétiques relatives à des dérivés de l'iode. I. La décomposition thermique de l'iodure d'acétyle ; JONES L. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3281-3288). — Etude de la décomposition thermique de l'iodure d'acétyle gazeux entre 290 et 340° C. On a trouvé que les corps principaux produits pendant la réaction sont CO, CH_4, I_2 et du cétène polymérisé. La décomposition est monomoléculaire par rapport à l'iodure d'acétyle et les constantes de vitesse dépendent de la pression initiale de l'iodure. On a étudié l'effet d'un enrobage des parois du récipient où la réaction a lieu et l'effet de l'introduction de gaz inertes. On propose le mécanisme de chaîne suivant et on le discute d'après les résultats obtenus par d'autres auteurs :


$CH_3COI \rightarrow CH_3CO + I$
$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$
$CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3I + I$
$CH_3I \rightarrow CH_3 + I$
$CH_3 + CH_3COI \rightarrow CH_4 + CH_2COI$
$CH_2COI \rightarrow CH_2CO + I$
$CH_2{=}CO \rightarrow (CH_2CO)_x$
$2I + M \rightarrow I_2 + M$

Mme RUMPF-NORDMANN.

Décomposition des peroxydes d'alcoyle; peroxyde de dipropyle, peroxyde d'éthyle acide et peroxyde de propyle acide ; HARRIS E. J. (*Proc. roy Soc. A.*, 1939, **173**, 126-146). — La décomposition du peroxyde dipropylique comme celle du peroxyde diéthylique (Harris E. J. et Egerton A. C. G. (*Proc. roy Soc. A.*, 1938, **168**, 1-18) est une réaction monomoléculaire au-dessous d'une pression critique, au-dessus de cette pression la décomposition explosive a lieu. La pression limite varie avec la température selon la loi des explosions thermiques, Les produits de décomposition lente sont complexes et comprennent le propaldéhyde et un alcool ; la décomposition explosive conduit à la formation de butane et de formaldéhyde. La décomposition des peroxydes d'éthyle et de propyle est hétérogène et accélérée par accroissement de la surface ou en recouvrant celle-ci d'un sel. Les vapeurs de ces peroxydes sont faiblement luminescents quand elles sont admises dans une enceinte chaude, vraisemblablement à cause de la combustion partielle du peroxyde. Les produits de réaction comprennent des aldéhydes et des alcools et à basse température on trouve de l'oxygène alors qu'aux hautes températures on trouve l'hydrocarbure ayant le même nombre d'atomes de C que le peroxyde formé. Tous les peroxydes s'enflamment aux très basses pressions dans le domaine de 200-300° et le rapport entre ces résultats et le phénomène lumineux est discuté. A. GROSS.

Cinétique de la décomposition thermique des méthylamines. II ; TRAVERS M. W. et HAWKES J. A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1360-1364). — L'influence de l'oxyde nitrique sur les vitesses de décomposition thermique des 3 méthylamines a été examinée, les résultats confirment ceux obtenus précédemment (Carter, Bosanquet, Silcocks, Travers et Wilshire, *J. Chem, Soc.*, 1939, p. 495) en mettant en lumière quelques points de détail ; 1° dans le cas de l'amine tertiaire la formation de méthane et de méthylméthylèneimine, comme principaux produits de réaction, ainsi que celle d'une petite quantité d'hydrogène sont initiées par les radicaux CH_3 et $(CH_3)_2N$, l'éthane résulte probablement de la réaction des radicaux CH_3 avec la méthylèneimine ; 2° avec la diméthylamine la principale réaction est la formation de CH_4 de méthylméthylèneimine et de méthylamine, une réaction secondaire produisant de petites quantités d'H_2 ; 3° dans le cas de la méthylamine on montre que la plus grande partie de l'H_2 est formé par un processus commençant par la formation des radicaux $CH_3\cdot$, NH. et H· mais que le méthane et une quantité égale d'H_2 le sont par un processus n'utilisant pas de radicaux libres mais l'interaction de deux molécules de méthylamine. A. GROSS.

Contribution à l'étude de la formation de SH_2 en phase homogène et par catalyse en présence de SAg_2 ; REINHOLD H., APPEL W. et FRISCH P. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A**, 273-301). — I) Pour les mesures en phase homogène, S chauffé entre 200° et 300° est entraîné par de l'azote, mélangé à H_2 et introduit dans le vase à réaction dont la température varie de 350° à 550° C. En refroidissant brusquement le mélange à 200-250°, on y dose S par réaction sur Ag et SH_2 par absorption. En représentant par Δz le temps de séjour du mélange dans le vase à réaction, la série des mesures se traduit par la formule

$$\frac{\Delta\,[SH_2]}{\Delta z} = \frac{k[H_2]\sqrt{[S]}}{1 + [SH_2]/[S]}$$

On compare les résultats avec ceux moins complets de Bodenstein, Porret et Robinson (1898, 1935, 1936). II) La réaction catalysée est étudiée dans des conditions analogues entre 350° et 450°. Les résultats confirment la formule :

$$\frac{\Delta\,[SH_2]}{\Delta z} = k\,\frac{[H_2]}{\sqrt{[S]}}$$

III) Pour étudier l'état du catalyseur pendant la réaction, on mesure la conductibilité électrique du sulfure, très sensible à la teneur en soufre. E. DARMOIS.

La cinétique de la réaction entre l'ammoniac et l'oxyde nitrique sur la surface d'un filament de platine ; MICHAILOVA E. A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 653-676). — La réaction $2NH_3 + 3NO = 2,5\,N_2 + 3\,OH_2$ est une réaction auxiliaire de l'oxydation de l'ammoniac sur une toile de Pt. La réaction a été étudiée à l'aide d'une méthode de circulation en système fermé à des pressions voisines de 2 cm. de Hg et entre 500° et 530° K. Un fil de Pt servait de catalyseur. Au-dessus de cette température le fil s'échauffe de lui-même. L'eau formée est absorbée par HOK et solidifiée. Avant chaque essai le catalyseur était chauffé dans le vide (O_2 est un poison). Pour des mélanges contenant des quantités équivalentes de gaz ou un excès de NO la réaction procède stoechiométriquement. Avec un excès d'ammoniac il y a accessoirement formation d'ammoniacates OH_2. 1/2 NH_3 et $OH_2.NH_3$ pendant la mise en liberté de l'eau. La vitesse est indépendante de la pression de chaque gaz mais dépend de leur rapport. Elle présente un maximum. Les hypothèses suivantes sont formulées sur le mécanisme de réaction : les deux gaz sont adsorbés par la surface de Pt et la couvrent presque complètement; la réaction procède entre molécules adsorbées au voisinage « d'espaces élémentaires », les produits de réaction ne sont pas adsorbés. La vitesse de réaction est :

$$\frac{p_{N_2}}{dt} = \frac{p_{NH_3} \cdot p_{NO}}{(\alpha p_{NH_3} + \beta p_{NO})^2}$$

L'énergie d'activation apparente est de 24,8 kg./cal. On calcule que le temps de quart de réaction dans les conditions usuelles du procédé de contact pour l'oxydation de l'ammoniac (1000° C., 10 0/0 NH_3, $p = 7$ cm. de Hg) serait de 10^{-9} sec. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Facteurs de choc en solution ; BELL R. P. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 324-328). — L'auteur déduit de la théorie de l'état transitoire d'Evans et Polanyi que la présence du solvant doit multiplier le facteur de choc par un nombre compris entre 1 et 4. Il montre que les données expérimentales existentes sont en faveur de ce résultat. Le calcul ne s'applique qu'aux cas où l'énergie d'activation en solution est la même qu'à l'état gazeux. B. VODAR.

Sur la tranformation ortho-para de l'hydrogène dans les liquides diamagnétiques; FARKAS L. et SANDLER L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1938, **35**, 337-342). — On a déterminé avec précision la vitesse de cette transformation pour l'hydrogène lourd et léger dans les liquides OH_2, OD_2, C_6H_6, S_2C, et Cl_4C. La transformation est due à des moments induits agissant dans tous les liquides et auxquels se superpose l'action du paramagnétisme nucléaire, dans les composés hydrogénés. Il est possible qu'il y ait un nouveau genre de passage ortho-para dans le cas de l'ortho-deutérium à la suite de l'interaction d'un champ moléculaire non homogène avec le quadrupôle électrique représentant la molécule D_2. Ce quadrupôle provient de la dissymétrie électrique des 2 noyaux D. B. VODAR.

Le changement de loi des temps de la formation du chlorate dans les lessives de blanchiment au chlore ; SKRABAL A. (*Sitzungsberichte Abt. IIb.*, 1938, **147**, 276-288). — Etude de la cinétique de la formation des halogénates dans les lessives de blanchiment. Les lois des temps particulières peuvent se ramener à une loi générale qui dégénère en loi des temps limites. Dans ces dernières l'halogène blanchissant intervient par la 2e ou 3e puissance de sa concentration (3e dans le cas du chlore). Ces considérations conduisent à un calcul de la constante de dissociation de l'acide hypochloreux, en bon accord avec la valeur connue. J. LENOIR.

Sur la cinétique des lessives de blanchiment; SKRABAL A. (*Sitzungsberichte Abt. II b.*, 1939, **147**, 299-319). — L'évolution de la formation de l'halogénate, apparemment complexe et différente avec les 3 halogènes, peut cependant se ramener à une loi des temps unique, avec 2 constantes de vitesse, Considérations sur les équilibres qui interviennent ; calcul des « valeurs d'orientation » des constantes de vitesses. J. LENOIR.

L'hydrolyse du brome. L'hydratation des halogènes. Le mécanisme de certaines réactions avec des halogènes ; LIEBHAFSKY H. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3513-3519). — Certaines corrections apportées à de précédents travaux montrent que l'hydrolyse du brome renforce l'hypothèse selon laquelle des coefficients de température anormaux pour des solutions aqueuses d'halogène tirent leur anomalie de déplacements dans l'équilibre d'hydratation. On donne les coefficients de température de la réaction As_2O_3-I_2. On voit aussi qu'il est nécessaire de réviser des mécanismes habituels pour cette réaction et pour la réaction Cl_2-O_2H_2. On ne trouve pas de corrélation entre les anomalies de coefficients de température dans les processus qui ont lieu pour les solutions aqueuses d'iode et l'absorption de la lumière visible par ces solutions. Au spectrophotomètre on ne peut distinguer l'iode gazeux dans l'air et l'iode dissous dans Cl_4C alors que l'iode dissous dans l'eau a une absorption très différente. Mme RUMPF-NORDMANN.

Vitesse de transformation de l'hypoiodite en iodate et mécanisme de la réaction ; D'ESTE G. (*Boll. Chim. Farm.*, 1939, **78**, 117-124). — Une solution iodo-iodurée mélangée avec une solution de potasse donne tout d'abord de l'hypoiodite, qui se transforme en iodate. La mesure de la vitesse de la réaction montre qu'elle est du second ordre, ce qui peut s'expliquer en envisageant la transformation en deux stades : l'hypoiodite donne de l'iodite qui réagit instantanément sur l'hypoiodite pour donner de l'iodate. La première phase règle la vitesse de la réaction globale. G. VIEL.

Cinétique des additions de chlore, de brome, d'iode, de bromure et de chlorure aux composés oléfiniques; WHITE E. P. et ROBERTSON P. W. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1509-1515). — On montre que le mécanisme trimoléculaire précédemment exposé pour Br et I (Kobertson, Clare, Mc Naught et Paul, (*J. Chem. Soc.*, 1937, p. 335) (Bythell et Robertson (*J. Chem. Soc.*, 1938, p. 179) est valable pour leurs monochlorures. D'autre part on propose une théorie pour la formation de composés d'addition du type $> \overset{+}{C} - C \lessdot \overset{-}{I} - Cl$ afin d'expliquer les additions trimoléculaires. On propose le mécanisme d'addition 1 : 4 pour les aldéhydes α.β-non-saturés. — **Cinétique de l'addition de brome aux composés oléfiniques ;** WALKER I. K. et ROBERTSON P. W. (*Ibid.*, 1939, p. 1515-1518). — L'addition trimoléculaire de Br aux oléfines dans l'acide acétique, prédominante à 25° à la concentration $m/40$ est accompagnée faiblement d'une addition bimoléculaire. La réaction est bimoléculaire aux basses concentrations ($m/1000$) pour les dérivés alkylés, et également lorsque le pouvoir ionisant du solvant augmente c'est-à-dire par addition d'eau à l'acide acétique. L'élévation de température favorise également le mécanisme bimoléculaire qui a une plus grande chaleur d'activation. A. GROSS.

L'hydrolyse alcaline des chlorures du soufre Cl_2S_2 et Cl_2S en solution alcoolique ; HOLST G. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 276-278). — De l'étude de l'hydrolyse des Cl_2S_2 et de Cl_2S en solution dans l'alcool à 95 et à 99 0/0 on déduit la possibilité de l'existence des deux réactions :



$$Cl_2S_2 + 2OH^- \rightarrow S_2(OH)_2 + 2Cl^-$$
$$Cl_2S + 2OH^- \rightarrow S(OH)_2 + 2Cl^-$$

H. GUÉRIN.

Hydratation du bromure de carbonatopentammine cobaltique ; LAMB A. B. et STEVENS R. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3229-3233). — Des mesures de conductance ont montré que le bromure de carbonatopentammine cobaltique subissait une lente hydratation en solution aqueuse pour donner un mélange en équilibre de pentammines bicarbonato-, aquo- et hydroxo-cobaltiques. Les sels de bicarbonatopentammines subissent une hydratation beaucoup plus rapide, équilibrée par la réaction inverse dans laquelle l'aquopentammine est transformée en bicarbonatopentammine. On a mesuré les vitesses de ces réactions et déterminé les constantes de vitesse correspondantes. On montre que dans l'hydratation de sels de carbonatopentammine, il y a addition rapide et réversible de H^+ au groupe carbonato rattaché au complexe, suivie par une hydratation relativement lente, mais réversible du groupe bicarbonato. De ces mesures associées à des mesures de constantes de dissociation de l'ion bicar-

bonatopentammine, on peut déduire une estimation de la quantité de carbonatopentammine hydratée directement et de celle qui est hydratée par l'intermédiaire de la bicarbonatopentammine.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La vitesse de réaction des halogénures de méthyle avec les ions halogènes en solution dans le méthanol; Mœlwyn-Hughes E. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 368-374). — Etude expérimentale des vitesses des réactions :



$$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br$$
$$CH_3I + Br^- \rightarrow CH_3Br + I^-$$

Le mécanisme est celui des réactions bimoléculaires opposées ; il est compliqué par deux éthérifications simultanées. Les énergies d'activation apparentes sont respectivement 18250 et 21400 cal. B. VODAR.

Cinétique de la polyestérification : étude des effets du poids moléculaire et de la viscosité sur la vitesse de réaction; Flory P. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3334-3340). — L'auteur a comparé la cinétique de deux polyestérifications, celle du diéthylèneglycol par l'acide adipique et celle du décaméthylèneglycol par l'acide adipique, à des estérifications n'amenant pas la formation de polymères telles que celles du diéthylèneglycol par l'acide caproïque. On donne également des résultats expérimentaux concernant la réaction du diéthylèneglycol et de l'acide adipique, catalysée par l'acide *p*-toluène-sulfonique. Pendant que les réactions d'estérification précédentes se poursuivent sans catalyseur, il y a augmentation continue de l'ordre cinétique qui devient approximativement 3 quand la réaction s'est prolongée. La polyestérification et l'estérification simple suivent des processus analogues et on en conclut que la vitesse de réaction n'est pas plus affectée par une augmentation de poids moléculaire que par une augmentation de viscosité. Cette conclusion est en accord avec la théorie de Rabinowitch et Wood (*Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1381). La lenteur de l'estérification, lorsque le poids moléculaire moyen est grand, tient à ce que l'estérification est de 3e ordre. Mme RUMPF-NORDMANN.

L'hydrolyse du diéthoxyméthane; Leininger P. M. et Kilpatrick M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2510-2514). — Détermination entre 0 et 40° C de la constante de vitesse $k_{H_3O^+}$ pour l'hydrolyse de $CH_2(OC_2H_5)_2$ et pour une large échelle de concentration de ClH. On donne les équations suivantes pour log $k_{H_3O^+}$:

$$\log k_{H_3O^+} = \bar{4},\ 2001 + 0,3760\ C \text{ à } -0,01°$$
$$\log k_{H_3O^+} = \bar{4},\ 9066 + 0,3612\ C \text{ à } 10,00°$$
$$\log k_{H_3O^+} = \bar{3},\ 2458 + 0,3529\ C \text{ à } 15,00°$$
$$\log k_{H_3O^+} = \bar{3},\ 5790 + 9,3444\ C \text{ à } 20,50°$$
$$\log k_{H_3O^+} = \bar{3},\ 8914 + 0,3478\ C \text{ à } 25,00°$$

L'effet de l'électrolyte diminue quand la température augmente. On calcule l'énergie d'activation d'après l'équation d'Arrhénius ; on voit que E_A et B augmentent quand la température croît, tandis que l'énergie d'activation diminue lorsque la concentration de l'électrolyte (ClH) augmente. On cherche à expliquer l'effet de la concentration de l'électrolyte sur E_A par un pré équilibre. Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur la vitesse d'hydrolyse des esters de l'acide nitreux; Skrabal A., Zahorka A. et Weimann K. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **183 A**, 345-352). — On a cru jusqu'ici que les vitesses de formation et de décomposition des esters nitreux étaient tellement grandes qu'elles étaient impossibles à mesurer. On a même fondé sur cette grande vitesse une méthode de dosage des alcools. Les auteurs ont réussi à freiner suffisamment l'hydrolyse acide et à effectuer des mesures pour des esters d'alcools primaires, secondaires et tertiaires. On communique les premiers résultats de mesures faites à 15° et 25° en milieu tamponné acétique, pour les esters CH_3ONO, CH_3CH_2ONO, $(CH_3)_2CONO$, $(CH_3)_3CONO$. Les constantes sont de l'ordre 10^4 à 10^{15}. Au contraire les esters sont assez stables en solution alcaline. E. DARMOIS.

Mécanisme de l'hydrolyse des esters inorganiques; Herbert J. B. M. et Blumenthal E. (*Nature*, 1939, **144**, 248). — On hydrolyse le phosphate de triméthyle avec HONa préparée par action de Na sur OH_2 enrichie en ^{18}O. L'oxygène lourd ne se retrouve pas dans l'alcool formé, l'hydrolyse se fait donc avec coupure de la liaison P–O selon le schéma :



J. LENOIR.

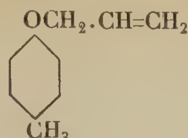
Cinétique des réactions des molécules filiformes en solution. I. Saponification alcaline de l'acétate de vinyle polymérisé; Lee S. et Sakurada I. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A**, 268-272). — Les polyacétates employés ont été décrits précédemment (*Ibid.*, 1939, **43 B**, 245); leur P. M. sont 24200 et 79000. Leur saponification est effectuée à 20° et 40° C par HONa et comparée à celle du monoacétate et de l'acétate d'éthyle. Tous ces produits obéissent à une relation bimoléculaire; tableaux des constantes de réaction. Si on met k sous la forme $\alpha\, e^{-Q/RT}$, les valeurs de α et de Q sont sensiblement les mêmes pour les 4 produits, à savoir respectivement 2,1.10^9^ et 15500 cal./kg. D'après les mesures de constante diélectrique (*loc. cit.*), il est probable que les deux facteurs de α, nombre de chocs et facteur de probabilité sont les mêmes. E. DARMOIS.

Vitesses relatives d'alcoolyse de certains p-nitrobenzoates de radicaux arylalcoylés; King L. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2383-2387). — Etude de la vitesse d'alcoolyse des *p*-nitrobenzoate de benzyle, phényl-2-éthyle, phényl-2-propyle, phényl-3-propyle, phényl-1-propyle, phényl-1-éthyle, phényl-2-isopropyle, phényl-1-isopropyle dans le méthanol et dans les mélanges méthanol-éther, éthanol-éther. La méthanolyse est plus rapide que l'éthanolyse. On montre que la réactivité relative des 8 groupements dépend beaucoup du P. M. de l'alcool arylique et de la nature des groupements alcool fonctionnels, et à un degré moindre de la position du noyau benzénique dans la molécule. Mme RUMPF-NORDMANN.

Mécanisme de la dimérisation de l'anéthol catalysée par les acides; Brown W. G. et Widiger A. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 115-116). — La dimérisation de l'anéthol dans un milieu contenant de l'alcool deutérométhylique et de l'acide chlorhydrique est accompagnée par une réaction lente d'échange d'hydrogène avec le monomère. Le dimère ne contient pas plus de deutérium que ce que cet échange laisse supposer. Discussion de ce résultat et du mécanisme de la polymérisation. Mme RUMPF-NORDMANN.

Transposition de Claisen. Etude cinétique de la transposition de l'éther allylique du paracrésol en solution dans l'éther diphénylique; Kincaid J. F. et Tarbell D. S. (*J. amer. Chem. Soc.*,

1939, **61**, 3085-3089). — Détermination de la vitesse de transposition de :



en solution dans $(C_6H_5)_2O$ à 214,7, 200,6 et 185°,8 C en suivant la réaction d'après la quantité de phénol formée lors de l'acétylation quantitative par l'anhydride acétique en présence de pyridine. Pour ces températures et même en changeant du simple au quintuple les concentrations, la réaction est monomoléculaire et la vitesse initiale de la transposition dans le liquide pur est la même qu'en solution. La vitesse n'est pas modifiée de façon appréciable par addition de 10 0/0 de $C_6H_5N(CH_3)_2$, de 1 0/0 de CH_3CO_2H ou en présence d'air ou de O_2. L'énergie d'activation est de 33,1 kcal./mol. et les résultats pour les solutions normales sont représentés par l'équation :

$$k = 1,60 \times 10^{11}\ \mathrm{e}^{-33,1/RT}$$

La transposition atteint au moins 95 0/0 de l'éther en solution à 200° C. Mme RUMPF-NORDMANN.

Effet de la substitution sur le noyau et sur la chaîne latérale sur l'ioduration catalysée par l'ion oxonium des dérivés de l'acétophénone; ZUCKER L. et HAMMETT L. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2779-2784). — On a déterminé par une méthode colorimétrique les vitesses d'ioduration des cétones suivantes ; acétophénone, *p*-bromoacétophénone, *p*-méthylacétophénone, triméthyl-2.4.6-acétophénone, propiophénone, *n*-butyrophénone et isobutyrophénone dans une solution aqueuse 1,388 m. de ClO_4H et dans le cas de l'acétophénome également dans ClO_4H 0,210 *m*. On a comparé les vitesses obtenues avec celles qui correspondent à l'ioduration de quelques-unes de ces cétones dans une solution à 75 0/0 d'acide acétique. Dans le cas de la triméthyl-2.4.6-acétophénone, on n'a pas trouvé d'empêchement stérique.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Cinétique de l'ioduration de l'acétophénone dans des solutions sulfurique et perchlorique; ZUCKER L. et HAMMET T. L. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2791-2798). — Etude de l'ioduration de l'acétophénone dans des solutions aqueuses de ClO_4H de concentration comprise entre 2 et 30 0/0 et dans des solutions aqueuses de SO_4H_2 de concentration comprise entre 0,5 et 66 0/0. La vitesse est déterminée par la vitesse d'énolisation de l'acétophénone dans les solutions acides les plus diluées et par la vitesse de réaction de la forme énol avec l'iode dans les solutions sulfuriques à 51 0/0 ou plus concentrées ; ces deux vitesses sont de grandeur comparable pour les acidités intermédiaires. Même dans le cas le plus simple, dans les solutions aqueuses de ClO_4H, la vitesse d'énolisation est seulement proportionnelle pour une large échelle de concentration à $c_{H_3O^+}$.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Relation fonctionnelle entre les constantes de l'équation d'Arrhénius; formation des séries de sels d'ammonium quaternaire dans les mélanges benzène-nitrobenzène; RAINE H. C. et HINSHELWOOD C. N. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1378-1383). — 1° Deux termes de l'énergie d'activation résultent du travail nécessaire pour amener un réactif d'attaque sur le centre réactif et pour prolonger les liaisons qui doivent être brisées dans la réaction. Les valeurs relatives des deux termes varient considérablement d'une réaction à l'autre ; ceci est mis en lumière dans les actions de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'isapropyle sur la triéthylamine et la pyridine. 2° D'autre part il y a rarement correspondance entre les deux constantes E et log PZ de l'équation d'Arrhénius et sans que ce fait ait été complètement élucidé ; un exemple net est donné par la réaction entre la pyridine et l'iodure de méthyle dans une série de mélanges benzène-nitrobenzène comme solvants : E varie d'une manière très particulière avec la composition du solvant et log PZ semble varier de façon analogue. Le but des expériences était de trouver si il y avait un rapport quelconque entre les deux séries de faits 1 et 2, si par exemple la correspondance est plus nette lorque l'énergie d'activation est surtout nécessaire à l'élargissement des liaisons. Les 4 réactions mentionnées en 1 ont été examinées quantitativement et les résultats montrent de faibles différences, qui permettent de supposer que la correspondance est meilleure lorsque l'énergie d'activation n'est pas surtout utilisée à l'extension des liaisons. A. GROSS.

Cinétique de la sulfonation du nitrobenzène par l'anhydride sulfurique; VICARY D. K. et HINSHELWOOD C. N. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1372-1378). — Pour relier les théories électroniques des réactions organiques aux théories sur la vitesse de réaction un examen plus poussé du mécanisme des substitutions aromatiques est nécessaire. La sulfonation du nitrobenzène par SO_3 est du second ordre par rapport à ce dernier, SO_4H_2 est sans influence aux hautes températures et retarde la réaction aux basses températures ; la réaction n'est pas compliquée par la formation de sulfone et est fortement retardée par la formation d'un composé entre SO_3 et l'acide sulfonique. L'énergie d'activation est environ 11.400 cal. A. GROSS.

Incrément critique des réactions d'ions. IV. Influence de la constante diélectrique et de la force ionique; RAMPINO L. et SVIRBELY W. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3534-3537). — Etude de la vitesse de transformation du cyanate d'ammonium en urée entre 30 et 60° dans des mélanges isodiélectriques d'isopropanol et d'eau ayant des constantes diélectriques comprises entre 63,5 et 20. L'influence de la force ionique sur les incréments critiques observés pour la force ionique 0 est en bon accord avec les équations données dans un mémoire précédent. On constate que l'incrément critique est en apparence indépendant de la constante diélectrique dans des mélanges isodiélectriques pour la majeure partie de l'échelle de constantes diélectriques explorée. L'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta k_0}{\Delta D}\right)_T = -0,52\left(\frac{\Delta k_0}{\Delta T}\right)_D$$

est applicable de $D = 63,5$ à $D = 40$. Pour des constantes diélectriques plus élevées, l'influence de la constante diélectrique du solvant sur les constantes de vitesse est en bon accord avec la théorie de Scatchard-Christiansen. Le facteur de choc Z de la théorie d'Arrhénius varie avec la constante diélectrique. On fait des comparaisons entre les incréments critiques observés et ceux qu'on peut calculer d'après la théorie thermodynamique de La Mer et on constate un accord satisfaisant pour les constantes diélectriques élevées. — **Id. V. Influence de la constante diélectrique et de la force ionique;** SVIRBELY W. J. et LANDER J. (*Ibid.*, 3538-3542). — Expériences analogues aux précédentes mais dans des mélanges dioxane-eau (D compris entre 63,5 et 5). L'influence de la force ionique sur les incréments critiques observés est en accord avec la théorie. On constate que l'incrément critique décrot d'abord légèrement avec la constante diélectrique, puis qu'il augmente, avec un minimum pour $D = 20$. Entre

$D = 63,5$ et $D = 35$, la relation empirique suivante s'applique :

$$\left(\frac{\Delta k_0}{\Delta D}\right)_T = -0,61 \left(\frac{\Delta k_0}{\Delta T}\right)_D$$

L'influence de la constante diélectrique sur les constantes de vitesse est en accord avec la théorie de Scatchard-Christiansen pour les constantes diélectriques élevées. Le facteur Z varie légèrement avec la constante dielectrique. La théorie d'Arrhénius et la théorie thermodynamique sont en accord pour les constantes diélectriques élevées. On donne une nouvelle méthode pour calculer les constantes de vitesse limites ; elle donne des valeurs un peu élevées.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Vitesse de la réduction thermique de l'acide bichromique par la quinine, l'hydroquinine et la cinchonine dans l'acide sulfurique dilué de 0° à 60°; HEIDT L. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3455-3458). — Les coefficients thermiques des vitesses d'oxydation de la quinine, de l'hydroquinine et de la cinchonine par $Cr_2O_7H_2$ dans SO_4H_2 1,55 M sont les mêmes à 5 0/0 près. Les vitesses initiales sont données par les équations : $-\Delta(Cr_2O_7K_2)/\Delta t = k\,(Cr_2O_7K_2)$ (alcaloïde)$^{1/2}$ et $\log_{10} k = 4,05 - 2000/T$ où k est exprimé en (kg de solution)$^{1/2}$ (molécules)$^{-1/2}$ (minutes)$^{-1}$. La lumière absorbée par les alcaloïdes provoque une autre réaction qui est très peu affectée par l'énergie thermique.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur la cinétique des polymérisations en chaîne. V. L'influence des différents modes de réaction sur la polymolécularité; SCHULZ G. V. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 25-46). — Dans les travaux antérieurs de l'école de Staudinger et particulièrement ceux de l'auteur, on a supposé que la croissance des molécules résultait d'un stade primaire excité, un processus d'interruption intervenant à la fin. Le présent travail introduit quelques variantes dans cette théorie. On doit distinguer entre divers modes de couplages qui permettent de rendre compte de la formation, soit de molécules identiques, soit de molécules à polymérisation variable. Quand la polymérisation a lieu à température suffisamment élevée, la démolition (cracking) peut avoir lieu et on doit obtenir un véritable équilibre de polymérisation. Des expériences sur le polystyrolène montrent que ne n'est pas le cas à 132° pour cette réaction. La répartition des poids moléculaires autour du P. M. moyen n'obéit pas en général à une courbe de Gauss ; il est alors nécessaire de définir ce que l'on doit prendre comme mesure de la non unité du produit. On rattache cette définition aux travaux antérieurs de l'auteur. — **VI. La répartition des poids moléculaires dans les polystyrolènes ;** SCHULZ G. V. et DINGLINGER A. (*Ibid.*, 1939, **43 B**, 47-57). — 4 échantillons de polystyrolènes obtenus par des procédés différents sont fractionnés par dissolution dans la méthyléthylcétone et précipitation par le méthanol. On détermine leur P. M. par viscosimétrie et en appliquant les méthodes déjà exposées, on calcule la répartition des P. M. Le type de répartition obtenu est indépendant de l'échantillon étudié, c.-à-d. en l'espèce de la concentration de la solution benzénique polymérisée et de l'étendue (10 à 70 0/0) de la polymérisation. Dans celle-ci, les formules indiquent que chaque macromolécule comprend deux chaînes primaires. — **VII. Polymérisation thermique du styrolène dans différents solvants ;** SCHULZ G. V., DINGLINGER A. et HUSEMANN E. (*Ibid.*, 1939, **43 B**, 385-408). — Les solvants sont : cyclohexane, benzène, éthylbenzène, diéthylbenzène ; la température varie de 100° à 132° C ; on opère en l'absence rigoureuse de l'oxygène de l'air et en faisant varier la concentration. Les méthodes d'étude ont été exposées antérieurement (*Ibid.*, 1936-1939) ; mesure viscosimétrique du poids moléculaire moyen, détermination du degré de polymerisation, etc. On distingue trois processus partiels : primaire, croissance des chaînes, arrêt. L'acte primaire est l'activation d'une molécule de styrolène ; énergie d'activation environ 25 cal./kg. pour tous les solvants; la diminution est de 4 cal. du cyclohexane au diéthylbenzène ; la constante d'action varie dans le même sens que l'énergie d'activation. La vitesse est donnée par la relation $v = k_1 C^2 + k_2 C\gamma$, où C est la concentration du styrolène et γ celle du solvant. Le processus de croissance est, comme vu antérieurement, celui d'une chaîne de radicaux. L'arrêt de la chaîne a lieu principalement par saturation réciproque de deux radicaux libres. Aux faibles concentrations, il est possible qu'un mécanisme monomoléculaire d'arrêt intervienne.

E. DARMOIS.

Mécanisme des réactions de polymérisation : polymérisation du styrène et du méthylacrylate; NORRISH R. G. W. et BROOKMANN E. F. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **171**, 147-171). — Etude cinétique entre 80° et 130°. La réaction est lente et non reproductible à température ordinaire, mais avec un catalyseur (cas du méthylycrylate), la réaction est rapide et d'ordre 0. Il doit donc y avoir ordinairement des influences catalytiques inconnues. La réaction est exothermique pour 20 0/0 de méthylacrylate. Pour les deux substances mélangées la vitesse de polymérisation est intermédiaire entre les vitesses de polymérisation des deux composés pris isolément. La mesure du poids moléculaire de l'ensemble permet de savoir si de nouveaux centres de polymérisation se forment ou si les mêmes continuent à augmenter. Dans les cas du styrène, le poids moléculaire est constant après un certain temps. La théorie cinétique de la polymérisation indique que la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de propagation des chaînes plutôt que par celle de leur formation. La polymérisation serait commencée par des radicaux et se continuerait par des valences libres le long de la chaîne. Parfois, la chaîne peut s'arrêter par hydrogénation aux dépens d'un monomère et une nouvelle chaîne commence; le nombre des chaînes est alors constant.

J. CAHEN.

Sur la cinétique de décomposition fractionnée des austénites en condition isotherme; JOLIVET H. et PORTEVIN A. (*C. R.*, 1939, **209**, 379-381). — L'étude de la cinétique des transformations isothermes des austénites dans les domaines supérieur (Ar') ou intermédiaire (Ar'') montre que l'hérédité, due aux états antérieurs, se limite au rôle de centres de transformation joué par des plages déjà transformées pour la nouvelle structure, et que ce sont les conditions actuelles de l'austénite résiduelle qui règlent les nouvelles conditions de transformation.

Y. MENAGER.

Décomposition thermique des cristaux de l'azide de baryum ; WISCHIN A. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 314-324). — Les noyaux formés dans la décomposition de N_6Ba croissent en rayon suivant une loi linéaire et en nombre comme la troisième puissance du temps. L'énergie d'activation pour la croissance nucléaire est 23,5 k. cal. et celle de formation des noyaux est 74 k. cal. environ. La fréquence d'activation pour la croissance des noyaux est 10^{14}.

A. GROSS.

Sur la cinétique des réactions topochimiques ; ROGINSKY S. Z. (*J. Chim. phys. Russe*, 1938, **12**, 427-445). — L'auteur a étudié : 1° La décomposition d'un corps cristallin en produits gazeux ; 2° la cinétique de formation d'un corps cristallin dans un milieu gazeux ou liquide et enfin les réactions topochimiques vraies.

M. DOBINE.

Sur la cinétique des réactions avec corps solides comme partie composante. IV. Sur la dé-

composition thermique de l'oxyde de mercure; EROFEEV B. V. et TROUSSOVA K. J. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12,** 346-361). — La décomposition de l'oxyde de mercure présente un intérêt théorique, au point de vue de l'étude de la nature des réactions topocinétiques. Les recherches des auteurs ont porté sur 8 échantillons d'oxyde de mercure de nature différente. On a constaté, que la décomposition est autocatalytique, l'agent catalyseur est le mercure qui prend naissance pendant la réaction et est adsorbé sur la surface de l'oxyde. Par contre, le mercure ajouté du dehors, n'exerce aucune influence catalytique. Ceci permet de désactiver l'oxyde de mercure actif en oxydant le mercure adsorbé, par ex. par le bichromate de potassium ou par l'azotate d'osmium, et d'activer l'oxyde de mercure inactif en réduisant l'oxyde par l'amalgame de sodium. La vitesse de décomposition des oxydes étudiés variait beaucoup avec le mode de leur préparation (de 1 à 20). La nature autocatalytique de la décomposition de l'oxyde de mercure infirme la théorie de Volmer d'après laquelle l'action autocatalytique des produits de réaction serait due aux centres de cristallisation ou condensation; car il n'y a pas de corps solides parmi les produits de décomposition de l'oxyde de mercure. L'énergie d'activation de la décomposition est 57500 cal. On a encore constaté que la réaction commençait sur les arêtes et cristaux de l'oxyde et on suppose que l'action du catalyseur consistait à régulariser la disposition des atomes de l'oxyde.

M. DOBINE.

Diffusion et dissolution des gaz dans les polymères organiques ; BARRER R. M. (*Trans. Faraday. Soc.*, 1939, **35,** 628-644). — Mesure des constantes de ces processus par les méthodes du flux stationnaire et non stationnaire Les chaleurs de dissolution à pression constante varient de 500 à 2000 cal./mol. ; tous les gaz se dissolvent exothermiquement. La solubilité dans une membrane organique polymérisée est du même ordre que dans un liquide organique; la dissolution dans le solide entraîne toutefois une plus grande diminution d'entropie.

B. VODAR.

Diffusion activée dans les membranes; BARRER R. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35,** 644-655). — On peut classer les systèmes à diffusion activée d'après la nature de celle-ci, suivant que les interactions entre le milieu et le corps dissous sont ou ne sont pas spécifiques (ces dernières étant celles dans lesquelles n'interviennent que les forces de van der Wals). On a analysé de la manière suivante les données existantes relatives aux membranes de polymères du genre caoutchouc ; on a d'abord montré par le calcul que dans le cas d'une membrane élastique le déplacement élastique diminue beaucoup la barrière d'énergie qui s'oppose à la diffusion. Pour de belles membranes élastiques les données montrent que l'énergie d'activation est indépendante de la faible molécule et de l'intensité de son champ ; c'est le contraire qu'on observe dans le cas des membranes rigides comme celles des verres inorganiques. On attribue la diffusion dans les polymères organiques à une distribution statistique des lacunes, l'énergie d'activation étant voisine de l'énergie de formation de ces lacunes. Les formules donnant la constante de diffusion confirment la théorie proposée, quelle que soit la théorie dont elles dérivent (théorie cinétique ou celle de l'état transitoire). Classification des résultats numériques relatifs à 80 systèmes différents ; dans la formule $D = Do\, e^{-E/RT}$, Do peut varier de 10^{-2} à 10^{+6}.

B. VODAR.

Cinétique de la formation de films d'oxygène sur le tungstène; MORRISON J. L. et ROBERTS J. K. (*Proc. roy. Soc. A*, 1939, **173,** 13-27). — Utilisation de la méthode décrite précédemment (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **173,** 1-13). Si θ est la fraction de surface occupée par l'oxygène adsorbé au temps t, on montre qu'à pression constante la variation de $d\theta/dt$ avec θ est celle que l'on peut attendre pour le système auquel l'oxygène appartient : c'est-à-dire un film stable accompagné d'un autre moins stable et mobile au-dessus du premier. Le fait que les particules peuvent se déplacer et ont ainsi une plus grande chance de trouver un emplacement convenable libre influe de façon nette sur la relation entre $d\theta/dt$ et θ.

A. GROSS.

Sur la cinétique d'oxydation du cobalt; CHATELET M. et JOUAN R. (*C. R.*, 1939, **209,** 348-350). — Les auteurs précisent les conditions d'application de la méthode précédemment employée par l'un deux (*Ibid.*, 1937, **204,** 857) pour l'étude de la cinétique d'oxydation du cobalt par l'oxygène en solution ammoniacale. Des considérations thermodynamiques sur le fonctionnement de leur appareil les conduisent à rejeter l'utilisation directe des courbes expérimentales et à transformer celles-ci par un procédé graphique approché dont ils exposent le principe.

Y. MENAGER.

Sur la vitesse de nitration des carbures de calcium ; FRANCK H. H. et ENDLER H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **183 A,** 127-149). — L'un des auteurs a montré récemment (1937) que C_2Ca existait sous 3 modifications cristallographiques (I, II et III). On étudie la vitesse de nitration de préparations de carbure de même teneur et de même grosseur de grain. On opère à volume constant ; les 3 modifications ont la même vitesse de nitration. La présence de S (sous forme de SCa) abaisse la vitesse ; celle de N (sous forme de CN_2Ca) l'élève. Ces résultats permettent de discuter les expériences antérieures. La même installation manométrique sert à étudier l'influence de F_2Ca, fondu avec le carbure; jusqu'à la proportion de 2 0/0, le fluorure produit une accélération de la réaction ; cette accélération est très supérieure à celle produite par la cyanamide. Dans un certain domaine, la réaction a une allure monomoléculaire, aussi bien pour les substances pures que pour les additions. On calcule les constantes de vitesse et les énergies d'activation. Pour le carbure pur ou additionné de S, on trouve 54 cal./kg. par mol.; en présence de N, 40 cal., en présence de F 33 cal. seulement.

E. DARMOIS.

Cinétique des réactions en présence de corps solides. — II et III. Etude de la cinétique de la réduction des azotures de fer par l'hydrogène; JEROFEJEV B., KOBOSEV N., ROGOJAVLENSKAJA A. et PROSKARNINE K. (*J. Chim. phys. Russe*, 1938, **12,** 197-206 et 206-227). — Etude de la réduction par l'hydrogène de 7 azotures de fer ($NFe_{3,99}$, $NFe_{4,16}$, $NFe_{2,06}$, $N_{2,20}$, $NFe_{2,28}$, $NFe_{2,03}$, $NFe_{2,32}$), sans et avec promoteurs (O^3Al^2,OK^2 et leur mélange). Dans la plupart des cas la réaction commence sur les arêtes des cristaux, mais pas simultanément sur tous les cristaux. Dans certains cas la réaction commence sur les sommets des angles et sur les faces. Les atomes d'azote dans les azotures sont les plus actifs sur la surface qui sépare l'azoture et le fer qui est le produit de la réaction. Viennent ensuite les atomes d'azote sur les angles polyèdres, les arêtes et enfin sur les faces des cristaux L'énergie d'activation est la même sur tous ces éléments géométriques ; elle est égale en moyenne à 17.000 cal. L'alumine n'exerce pas d'action spécifique sur l'hydrogénation ; par contre, l'oxyde de potassium l'inhibe.

M. DOBINE.

La vitesse de dissolut on du fer dans les acides; ABRAMSON M. B. et KING C. V ʼ. *amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2290-2295). — On a déterminé la vitesse de dissolution du fer dans ClH,ClO_4H.SO_4H_2,NO_3H avec comme dépolariseurs NO_3K,O_2H_2,NO_2K et

$pC_6H_4(OH)(NO_2)$. Seul, NO_3K donne des résultats satisfaisants. On a étudié la vitesse en fonction de la concentration du dépolariseur, de la concentration de l'acide, de la concentration des sels ajoutés, de la vitesse d'agitation et de la température. On a également mesuré la vitesse dans des solutions de Cl_3Fe de diverses concentrations, avec des vitesses variées d'agitation et des températures diverses, avec ou sans acide. Dans Cl_3Fe, dans toutes les conditions, la vitesse dépend de la diffusion; il en est de même pour de petites vitesses d'agitation dans ClH avec une quantité de NO_3^- suffisante et dans NO_3H pour certaines concentrations de Cl^-. Dans d'autres conditions (vitesses d'agitation élevées, concentrations de sels élevées, concentrations faibles de NO_3^-), la vitesse est partiellement ou totalement dépendante d'une réaction plus lente, probablement de nature chimique, à la surface du métal. Dans les conditions où la vitesse dépend de la diffusion, le coefficient de température est de l'ordre de 1,35 par 10°. Quand elle dépend d'une réaction chimique, le coefficient de température est 2,0 à 2,4 par 10°. Les énergies d'activation varient comme les coefficients de température. Mme RUMPF-NORDMANN.

La diminution des bulles gazeuses dans les liquides et son action sur la vitesse de dissolution des métaux dans les liquides avec dégagement d'hydrogène et sur l'entrainement dans les chaudières ; SCHNURMANN R. (*J. Soc. Chimical Industry*, 1939, **58,** 172-178). — La dimension des bulles macroscopiques formées dans un liquide dépend de la viscosité de ce liquide et aussi de la charge électrostatique des bulles. Dans le cas de la dissolution de métaux avec dégagement de H_2, on observe que la durée de dissolution du métal est d'autant plus courte que la dimension des bulles formées est petite. C'est ainsi que la dissolution de fragments de Na dans C_2H_5OH absolu est accélérée par l'addition de $CO(NH_2)_2$ qui accroît la viscosité du liquide. Dans les chaudières, l'entraînement de l'eau par la vapeur est considéré comme un phénomène de surchauffe et il est dû à la formation de grosses bulles. Cet entraînement peut être évité en favorisant la rupture de ces bulles par des moyens électriques ou mécaniques (jet de vapeur, courant d'air ou d'un autre gaz). L. SAUVE.

Sur la théorie des réactions entre solides. XXIII. Réactions aux hautes températures ; JANDER W. et HERRMANN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241,** 225-232). — L'action de OZn cristallisé sur Fe_2O_3 α cristallisé aboutit à la formation de ferrite cristallisée sans qu'apparaisse sensiblement d'états intermédiaires amorphes. A. MORETTE.

Mise en évidence expérimentale de l'excitation rotationnelle incomplète des gaz diatomiques à température et pression ordinaires; LEWIS B. et VON ELBE G. (*J. Chem. Phys.*, 1939, **7,** 197-198). — De précédentes expériences sur l'inflammation de gaz dans des enceintes sphériques (*J. Chem. Phys.*, 1935, **3,** 63) avaient permis de supposer que pour *les gaz atomiques* il y avait insuffisance de l'énergie interne des gaz brûlés. Ceci est mis en évidence en comprimant adiabatiquement de petites quantités de gaz ($O_2.N_2$ et Co) ce qui permet de déceler des différences de quelques unités de la deuxième *décimale sur le rapport* γ *des chaleurs* spécifiques à pression et volume constant, ce qui est conforme à la théorie. On arrive ainsi à des insuffisances de 20 et 33 0/0 pour O_2 avec des temps de compression de 0,012 et 0,0075 sec. La contribution de l'énergie de vibration à la température ordinaire affecte seulement la troisième *décimale* et ne peut pas être mis en évidence dans ces expériences. A. GROSS.

Influence du peroxyde d'azote sur l'inflammation en deux temps des hydrocarbures ; KANE G. P. (*Proc. roy. Soc. A*, 1939, **171,** 251-269). — On trouve que l'action de NO_2 dépend de la température considérée. A 430° C c'est-à-dire au-dessus de la région de flammes froides, NO_2, pour des concentrations allant jusqu'à 6 0/0, favorise toujours les inflammations comme l'indiquent un abaissement de la pression minimum d'inflammation spontanée et une diminution des temps de retard. A plus basse température ou l'inflammation a lieu en deux temps l'action de NO_2 est compliquée et consiste en une inhibition simultanée des réactions conduisant aux flammes froides et à favoriser l'oxydation directe de l'hydrocarbure. Avec le propane l'influence inhibitrice est marquée par un élargissement de la zone dé flamme froide et une augmentation des temps totaux de retard ainsi que par un accroissement de la pression minimum d'inflammation en deux temps. Pour une concentration critique de 3,5 0/0 environ de NO_2 on n'observe plus de flammes froides. Au-delà de cette concentration les inflammations sont brutales, les pressions minima et les temps de retard diminuent. Avec le *n*-butane cette concentration critique est de 5 0/0. Avec de grandes quantités de NO_2 l'influence anti-catalytique est nette, elle est probablement due à la neutralisation des centres actifs par eux-mêmes. L'influence est analogue avec l'acétaldéhyde, l'inhibition de la flamme froide est plus grande. L'influence de NO_2 est expliquée par une oxydation directe primaire $A \rightarrow C$ apparaissant à haute température, et l'inhibition d'une réaction en deux temps $A \rightarrow B \rightarrow C$ prédominante aux basses températures par un processus de neutralisation du produit intermédiaire actif B. A. GROSS.

Combustion des hydrocarbures aromatiques et alicycliques. II. Inflammation des hydrocarbures aromatiques aux hautes températures; BURGOYNE J. H. (*Proc. roy. Soc. A*, 1939, **171,** 421-433). — Etude des réactions d'inflammation du benzène et de ses dérivés alkylés entre 450 et 750° C. En examinant s'il est possible d'appliquer la relation $\log\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{A}{T} + B$ on trouve que A croît avec la température dans le cas de C_6H_6, de l'éthylbenzène et du *n*-propylbenzène, mais reste constant dans les autres cas. Avec les mêmes exceptions la correspondance entre les mélanges oxygène-combustible les plus inflammables et les plus facilement combustibles (isothermiquement) est cohérente. La dilution par N_2 abaisse la pression critique d'inflammation, mais He a l'effet inverse. Un accroissement du rapport surface/volume inhibe aussi l'inflammation. On conclut que le mécanisme par chaînes ramifiées joue un rôle important dans l'inflammation de C_6H_6 et de ses derivés mono-alkylés supérieurs, mais avec les méthylbenzènes la réaction est d'un caractère plus thermique. A. GROSS.

Recherches sur les flammes de mélanges CO-O_2-VI. Oxydation photochimique de CO au voisinage de la région d'auto-inflammation; KONDRATJEWA H. et KONDRATJEW V. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10,** 805-812). — On soumet un mélange $CO + 3\,O_2$ sous une pression de 90 mm., à des températures situées entre 224 et 490° dans une enceinte de quartz à la lumière de l'arc à l'aluminium. Dans le domaine 224-400° C la vitesse de réaction est indépendante de la température alors qu'elle augmente rapidement lors que celle-ci est voisine de la température d'auto-inflammation qui dans les conditions expérimentales ($p = 90$ mm.) est située entre 442° et 490° C. Cet accroissement est interprété par la théorie des chaînes et on calcule approximativement la longueur des chaînes à différentes températures. En com-

parant, dans la zone de combustion, les vitesses de réaction photochimique et obscure on peut calculer le nombre de centres initiaux de la réaction obscure.

(Texte en anglais.) A. GROSS.

Contribution à l'étude des carburants; LOUIS M. (*Ann. Comb. Liq.*, 1939, **14**, 21-24). — Détermination avec l'appareil de Boussu déjà utilisé (Louis M. *Ann. Comb. Liq.*, 1929, **4**, 183) des limites d'inflammation de l'alcool isopropylique et de l'éther isopropylique, corps dont l'importance va croissant dans la préparation des carburants à indice d'octane élevé. Pour l'alcool les limites diminuent quand la température s'élève, la variation étant sensiblement linéaire et plus importante pour la limite supérieure. L'addition d'eau augmente rapidement la limite inférieure (étudiée seule car les inflammations sont plus nettes). On obtient une vérification assez bonne de la loi de Le Chatelier relative aux mélanges, pour la limite inférieure des mélanges essence-alcool isopropylique, dans le cas de la limite supérieure la vérification est moins bonne. Pour l'éther les limites ont été déterminées seulement à 190° C. A. GROSS.

Carburants et plombtétraéthyle; RAMONIRO F. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 578-580). — Après un résumé rapide de la situation des carburants en Italie, on établit qu'avec les pétroles bruts raffinés normalement, on obtient une essence à pouvoir détonant insuffisant et on recherche les composés qui peuvent remédier à ce défaut. Sur le marché italien il n'y a que l'éthanol et le « fluide éthyle », composé de 60 0/0 de plombtétraéthyle et 40 0/0 de bromure d'éthylène. On démontre la nécessité d'avoir des carburants normaux destinés aux véhicules automobiles qui possèdent un pouvoir antidétonant au moins égal à 65 de nombre d'octanes, en se servant dans ce but du plombtétraéthyle. G. LAPLACE.

La composition des poudres sans fumée à la lumière de l'essai manométrique de Haid; TONEGUTTI M. et BRANDIMARTE E. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 419-423). — Etude à l'aide de l'essai manométrique de Haid de nombreuses poudres de différentes espèces et compositions. On met en valeur, en s'aidant des diagrammes obtenus, les rapports qui existent entre l'allure des graphiques simples et la présence des substances additionnelles ajoutées pour réaliser des effets de natures diverses. G. LAPLACE.

Sur la vitesse de détonation des mélanges d'explosifs solides avec des liquides non explosifs; URBANSKI T. et GALAS T. (*C. R.*, 1939, **209**, 558-560). — L'étude des courbes : vitesse de détonation-quantité de liquide, permet de distinguer trois catégories de courbes se référant : 1° aux liquides qui ne dissolvent pas l'explosif ; 2° aux liquides qui le dissolvent ; 3° aux explosifs ayant une très grande aptitude à détoner. La vitesse de détonation est influencée par le coefficient d'élasticité et par la vitesse du son dans ces liquides, alors qu'elle ne l'est pas par leur viscosité ni par leur densité. Ces faits semblent confirmer la théorie selon laquelle la valeur de la vitesse de détonation est $D = C + W$. où W est la vitesse de l'onde de choc. Y. MENAGER.

Influence du champ interne de la molécule et de sa polarisabilité sur l'énergie d'activation; ADADUROV J. E. et SEDASCHEVO E. G. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 455-460). — Les auteurs admettent que le processus catalytique résulte de l'action réciproque entre le champ externe du catalyseur et le champ interne de la molécule. Plus celui-ci est faible plus sa polarisabilité est grande et plus facile son activation. Pour vérifier cette hypothèse, les auteurs ont étudié la réduction par l'hydrogène de l'*o*- et *p*-nitrotoluol, ces deux corps ayant même composition chimique et des constantes de Kerr très différentes. Ils ont employé comme catalyseur de l'azotate de cuivre. Ils ont constaté que l'énergie d'activation est d'autant plus petite que la constante de Kerr est plus grande. On peut facilement calculer l'énergie d'activation des 3 composés orto, méta- et para à partir de leurs constantes de Kerr, si l'on connaît l'énergie d'activation de l'un d'eux. M. DOBINE.

Mécanisme d'excitation de l'azote dans le ciel nocturne; CABANNES J. et AYNARD R. (*Nature*, 1939, **144**, 442). — La lumière émise par le ciel nocturne se produit avec recombinaison de l'oxygène atomique dans la haute atmosphère. Cette recombinaison ne peut avoir lieu qu'en présence d'un troisième atome pour satisfaire aux principes de conservation de l'énergie. Si le troisième atome est un atome d'oxygène ^3P, l'énergie absorbée est égale à l'énergie fournie, mais si ce troisième corps est une molécule de N_2 à l'état normal, on ne peut considérer l'émission de bandes de Vegard-Kaplan que si leur nombre de quantum v_2 est au plus égal à 5. G. LAPLACE.

L'existence du radical méthylène dans les réactions des hydrocarbures; BARROW R. F., PEARSON T. G. et PURCELL R. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 880-889). — Résumé général de nos connaissances au sujet du radical CH_2 : 1° Norrish et ses élèves expliquent la photolyse du cétène et du diazométhane par les réactions primaires . $CH_2{=}CO \rightarrow CH_2 + CO$ et $CH_2N_2 \rightarrow CH_2 + N_2$. Les résultats de Norrish ont été vérifiés par les auteurs, on a mesuré la vie moyenne de CH_2 dans diverses conditions ; 2° La discussion des données spectroscopiques montre que la seule donnée digne de foi est due à Mecke ; la décomposition de CH_4 vers 800-900° C donne des produits dont le spectre d'absorption renferme vers 4370-4020 Å des bandes diffuses attribuées à CH_2. Mecke a calculé les vibrations normales de CH_2 ; 3° On discute ensuite les preuves chimiques depuis Marchand (1939) ; il s'agit surtout de la décomposition du méthane sur des filaments chauffés ; on reçoit les produits sur une surface froide recouverte de tellure ou d'iode. On peut admettre à la rigueur que CH_2 se produit, mais il disparaît très vite dans des réactions secondaires ; 4° On donne également quelques essais pour la mise en évidence du radical éthylidène, par exemple dans la décomposition thermique du propane. Les auteurs ont étudié la décomposition thermique du diazoéthane et la réception des produits sur des miroirs de Se ou Te. On trouve des dérivés des séléno et telluroacétaldéhydes. Dans la réaction de la vapeur de Na avec celle de $C_2H_2Br_2$. on observe une luminescence attribuée à la réaction :



$$Na + CH_3.CHBr = CH_3.CH' + BrNa^*$$

Suivent des considérations énergétiques. E. DARMOIS.

Discussion sur les réactions des radicaux hydrocarbonés; (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 897-899). — Norrish signale l'échange très facile d'atomes H entre des radicaux tels que CH_3,C_2H_5 et un solvant paraffinique dès que la température est supérieure à 80-100°. Ex. : $CH_3 + C_nH_{2n+2} \rightarrow CH_4 + C_nH_{2n+1}$; le radical C_nH_{2n+1} donnant ensuite :



$$2\,C_nH_{2n+1} = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}.$$

Waters donne des résultats concernant le radical phényle dans C_6H_6 ; on aurait alors un résultat très différent ; $C_6H_5 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H$; on discute les raisons probables de cette différence. Bawn indique les incertitudes du calcul de l'énergie d'activation du radical formyle. E. DARMOIS.

La stabilité des biradicaux hydrocarbonés et leurs réactions ; BAWN C. E. H. et MILSTED J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 889-899). — Les biradicaux sont préparés à l'aide de dérivés bihalogénés, et de vapeur de sodium. L'appareil ressemble à celui de Stearie et Phillips (*J. Chem. Physics*, 1936, **6**, 179) ; les vapeurs sont transportées par un gaz (N_2,H_2). Les biradicaux préparés sont CH_2,$CH_3.CH$,$(CH_2)_4$, $CH_2.CH.CH_2.CH_3$,$(CH_2)_5$,$(CH_2)_6$. On a étudié la réaction de CH_2 et H_2 à 300° C ; elle donne CH_4. La réaction de $CH_3.CHBr_2$ ne semble pas donner d'éthylidène ; on obtient simplement C_2H_4, comme avec CH_2Cl_2 ou CH_2Br_2. La destruction de $(CH_2)_4$ donne C_2H_4 et C_2H_4 et C_4H_8 ; celle de $CH_2.CH.CH_2.CH_3$ donne uniquement C_4H_8 (plusieurs isomères) ; celle de $(CH_2)_5$ donne C_2H_4 (10 0/0), C_3H_6 (10 0/0), C_5H_{10} (80 0/0). Enfin celle de $(CH_2)_6$ donne C_6H_{12} (presque 100 0/0). On discute ces divers cas et on donne des indications sur la stabilité des divers biradicaux. Par exemple la stabilité thermique de CH_2 doit être grande puisque la scission $CH_2 \rightarrow CH + H$ exige environ 90 cal. kg., le radical $(CH_2)_3$ au contraire peut se décomposer plus aisément ; la rupture de la liaison C-C n'exige d'abord que 70 cal. kg. environ ; elle donne (1) $CH_2 + CH_2 = CH_2$ et, grâce à l'énergie dégagée par la fermeture de la double liaison, l'énergie d'activation de la réaction (1) s'abaisse à 30 cal. kg. environ. Considérations analogues pour les autres radicaux. E. DARMOIS.

Sur le mécanisme de recombinaison des radicaux hydroxyle dans la décharge électrique à travers la vapeur d'eau ; KONDRATJEW V. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 791-804). — Les deux réactions $2OH + M = O_2H_2 + M$ et $OH + H + M = OH_2$ sont presque aussi importantes dans le mécanisme de disparition du radical hydroxyle. Aux hautes températures la réaction bimoléculaire $OH + H = H_2 + O$ intervient également et prédomine même au-dessus de 300° C. (Texte en anglais.). A. GROSS.

Cinétique des radicaux libres OH déterminés par leur spectre d'absorption V. Détermination spectroscopique de la constante de vitesse ; OLDENBERG O. et RIEKE F. F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 485-492). — Pour déterminer l'efficacité des collisions vis-à-vis de la recombinaison des radicaux libres OH, la constante de vitesse de la réaction doit être connue en unités absolues. Il est donc nécessaire de mesurer en unités absolues la « concentration standard » sur laquelle est basée la constante de vitesse précédemment déterminée spectroscopiquement par Frost et Oldenberg (*J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 642). Dans ce but on a mesuré l'intensité des raies d'absorption de OH dans la « décharge standard » et on a comparé aux valeurs de *f* récemment publiées. Du fait de la très faible largeur des raies d'absorption de OH dans la décharge on a utilisé des plaques Fabry-Pérot afin d'obtenir des spectres d'absorption à résolution suffisamment élevée. On trouve que l'efficacité des collisions triples est plus grande que l'unité si le nombre de ces collisions est calculé à partir des données cinétiques du gaz. Ceci indique que OH participe à des collisions complexes ayant une durée de vie très supérieure à celle des collisions bimoléculaires entre molécules stables. A. GROSS.

Luminescence chimique ultra-violette ; GURWITSCH A. et GURWITSCH L. (*Nature*, 1939, **143**, 1022-1023). — Expériences sur le spectre ultra-violet émis pendant certaines réactions chimiques ; les auteurs trouvent que des substances accessoires ne prenant pas part à la réaction peuvent produire de nouvelles raies dans le spectre, ce phénomène étant sans doute provoqué par une excitation des molécules par l'énergie émise pendant la réaction. A. LAVASTE.

Répartition de l'excitation de fluorescence de l'europium bivalent dans le fluorure de calcium et du samarium bivalent dans le sulfate de calcium ; ECKSTEIN H. (*Nature*, 1939, **143**, 1067). — L'irradiation de terres rares avec un rayonnement ultra-violet de faible longueur d'onde, produit un effet identique à celui du radium. Par exemple le samarium trivalent présente après irradiation les raies caractéristiques du samarium bivalent. A. LAVASTE.

Le rayonnement mitogénétique au cours de la formation de précipités peu solubles ; RABINERSON A. I. et WLADIMIRSKAYA M. A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 859-866). — Le processus de précipitation de divers sels peu solubles (SO_4Ba, CrO_4Ba, CrO_4Ca, $Fe(CN)_6Cu_2$, $Fe(CN)_6Zn_2$, SO_4Pb) est accompagné de l'émission de rayonnement mitogénétique dont le spectre est caractéristique. La comparaison des différents spectres permet de supposer que c'est en premier lieu l'anion qui définit le spectre caractéristique. Le mécanisme du rayonnement est ramené à certains actes sporadiques qui font partie du processus global de précipitation et dégagent une quantité d'énergie suffisante pour porter l'excitation des ions à un niveau correspondant à l'émission de l'ultra-violet mitogénétique pendant leur retour au niveau énergétique primitif. (Texte en français.). A. GROSS.

Excitation de phénomènes de polymérisation par irradiation mitogénétique ; GURWITSCH A. et L. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 711-718). — On étudie *in vitro* le comportement de certaines substances organiques d'importance vitale (glucose, peptides) qui se polymérisent dans l'organisme vivant, pour en tirer des présomptions sur le rôle du rayonnement interne des cellules dans les polymérisations n'ayant lieu qu'*in vivo*. Après irradiation, des solutions de peptone sont additionnées de suc gastrique et on examine l'émission d'un rayonnement éventuel. Les résultats positifs prouvent la formation d'un corps attaquable par le suc gastrique. L'absorption de la peptone dans l'ultra-violet moyen augmente considérablement après irradiation. La concentration du polymère formé est à peu près proportionnelle à celle de la peptone dans la solution irradiée. Ce sont probablement des dipeptides présents en faible proportion qui se polymérisent. Cette opinion s'appuie sur les résultats positifs obtenus avec un dipeptide (glycylglycine), à la condition d'ajouter toutefois un peu d'albumine comme « germe de polymérisation ». (Texte en allemand.). J. LENOIR.

Interprétation du rayonnement mitogénétique comme « fluorescence sensibilisée » ; GURWITSCH A. et L. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 719-724). — Confirmation expérimentale de la théorie de Frankenburger, selon laquelle le rayonnement mitogénétique (ultra-violet à onde courtes) est dû à la réception par un corps *B* de l'énergie libérée par la recombinaison des atomes ou radicaux d'un système *A*. Le corps *B* émet avec sa longueur d'onde propre : c'est de la *fluorescence sensibilisée*. On a pris comme système *A* la glycine préalablement soumise à l'irradiation mitogénétique, comme récepteur *B* le glucose. Dans une autre série d'essais, on a pris pour *B* l'acide nucléique scindé par la phosphatase, pour *A* la glycine additionnée de PO_4NaH_2. (Texte en allemand.). J. LENOIR.

Sur les processus de volume et de surface pendant l'oxydation de l'azote dans la décharge de l'arc. I ; KONOVALOVA B. A. et KOBOSEV N. I. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 632-652). — Utilisation d'une méthode de courant à basse pression (4 mm.) basée sur l'absorption de NO par l'ozone liquide. Etant donnée sa nature ionique, le processus de surface

est facilement inhibé par les molécules polaires OH_2,NH_3,HCOH. A basse pression 60 0/0 du NO formé dans la décharge l'est par le processus de surface. Les spectrogrammes montrent que des molécules toxiquement actives (OH_2,NH_3, etc.) ne changent pas le caractère du spectre ce qui prouve qu'elles influencent seulement le processus de surface. Au contraire des additions de molécules activantes (CO,CO_2) altèrent le caractère du spectre et influencent donc seulement le processus de volume. La vapeur d'eau a une action activante dans les régions N_2 et O_2. La dissociation de l'oxyde nitrique n'est pas empoisonnée par la vapeur d'eau et procède seulement en volume. — **Sur l'oxydation de N_2 dans la décharge lumineuse;** ID. (*Ibid.*, 1939, **10,** 813-824). — Le mécanisme de catalyse hétérogène suggéré dans un précédent article (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10,** 631) est développé et attribué à la formation d'une couche ionique sur les parois du tube de décharge. Les molécules d'oxygène sont adsorbées sous forme d'ions par cette couche électronitique. On établit que, en plus de l'effet d'empoisonnement qu'elle produit sur le processus de surface, la vapeur d'eau est capable d'exercer une action catalytique positive sur le processus de volume. Cette action est mise en évidence par l'extension de la région oxygène. On montre que l'addition de CO et CO_2 dans les gaz produit un effet activant sur la réaction en volume qui est exprimé dans le spectre de décharge. (Texte en anglais.) A. GROSS.

Influence de la force ionique sur l'extinction de la fluorescence de solutions aqueuses; STROUGHTON R. W. et ROLLEFSON G. K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2634-2638). — On a déterminé les constantes d'extinction pour diverses valeurs de la force ionique pour l'extinction de la fluorescence du sulfate de quinine par ClK, BrK et NO_3Ag; de la fluorescéine par IK en solutions acide et basique; de l'acridone par IK et NO_3Ag; de l'acide anthracènesulfonique par IK et NO_3Ag et de l'acide acridone sulfonique par IK, SCNK et NO_3Ag. On a porté les valeurs de $(2/\Delta z)^2 \log k$ en fonction de $\mu^{1/2}$ et dans chaque cas, les courbes obtenues sont du même type que celles qui correspondraient à une réaction bimoléculaire. On a fait des mesures d'absorption avec les solutions de matières colorantes en présence et en l'absence d'ions provoquant l'extinction. On n'observe qu'un changement négligeable d'absorption, ce qui élimine la possibilité d'expliquer l'extinction par un complexe formé entre la matière colorante et l'extinction avant l'excitation de la matière colorante. Dans tous les cas, il semble qu'on ait affaire à une réaction bimoléculaire.

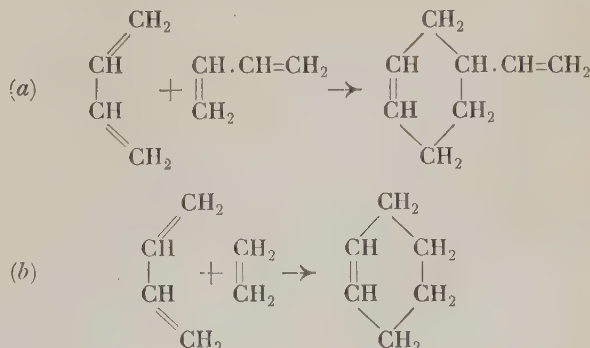
Mme RUMPF-NORDMANN.

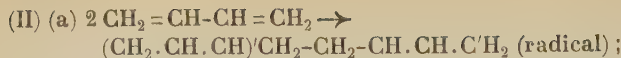
Extinction de la fluorescence et décomposition photothermique de l'aniline; VARTANIAN A. T. (*J. Chim. phys. Russe*, 1938, **12,** 308-326). — Tous les gaz, excepté l'oxygène, éteignent faiblement la fluorescence des vapeurs d'aniline; l'extinction intense produite par l'oxygène doit être attribuée à l'oxydation de la molécule excitée. La durée de vie de la molécule d'aniline à l'état excité est de l'ordre de 10^{-8} sec., l'intensité de la fluorescence diminue linéairement avec la température (l'action de la température a été étudiée dans l'intervalle de 18 à 400° C), sans qu'une réaction chimique ait lieu, mais la molécule d'aniline se désagrège si l'action de la chaleur est combinée avec celle de la lumière; l'aniline se décompose alors en donnant de l'ammoniac, de l'hydrazine, de l'hydrogène et d'autres composés. L'extinction thermique serait due à la décomposition photothermique de l'aniline, et notamment de ses liaisons C-N, C-H et N-H. M. DOBINE.

Notes sur la chimiluminescence du nitrate de diméthyle-diacridylium; TAMAMUSHI B. et AKIYAMA H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35,** 491-494). — Etude de l'action de la chaleur et de l'oxygène moléculaire sur cette réaction de luminescence en solution alcaline et de son comportement envers les catalyseurs. On suggère un mécanisme qui s'appliquerait au cas où la luminescence est produite par l'oxygène aux températures élevées. B. VODAR.

Sonoluminescence et chimiluminescence due au son; HARVEY E. N. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2392-2398). — On constate que la sonoluminescence de l'eau pure et de l'eau de brome se produit dans l'azote et non dans l'hydrogène; ce fait constitue une preuve en faveur de l'hypothèse suivant laquelle la lumière produite est non pas le résultat d'une oxydation, mais qu'elle est liée au développement de potentiels de Lenard, puisqu'on sait qu'ils sont grands dans l'azote et petits dans l'hydrogène. La production de luminescence dans l'azote pur montre bien que l'activation d'O_2 dissous n'est pas nécessaire pour la sonoluminescence. On ne voit aucun fait s'opposant à une explication de la sonoluminescence par les potentiels de Lenard et les bulles microscopiques du gaz occlus peuvent évidemment être considérées comme porteuses de charges électriques considérables. La diminution de leur capacité et l'augmentation de leur voltage lorsqu'elles disparaissent provoquent une décharge dans le gaz de la bulle qui donne lieu à une faible luminescence; il est possible que la décharge ait lieu au moment où elles se dégonflent complètement. Etant donné que la vitesse de dégonflement de la bulle serait favorisée par une pression hydrostatique légèrement accrue, il n'est pas surprenant que l'intensité de la sonoluminescence augmente avec de faibles surpressions. Si de l'oxygène existe dans le liquide, la décharge amène une activation, avec formation de O_2H_2 ou réaction chimique directe de l'O_2 activé avec certains composés existant dans la solution comme hydrazide ammiophtalique; il se produit alors de la chimiluminescence due au son. La sonoluminescence est indépendante des substances dissoutes dans la phase aqueuse; elle disparaît avec une tension de vapeur d'eau élevée ou des composés organiques volatils. Mme RUMPF-NORDMANN.

Les énergies d'activation de réactions concernant des systèmes conjugués; EVANS M. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35,** 824-834). — L'auteur rappelle la réactivité spéciale des systèmes conjugués : dimérisation donnant des anneaux à 6 atomes C, addition d'un système conjugué 1 : 3 sur une double liaison, polymérisation. Il cherche à montrer que ces propriétés sont dues aux électrons mobiles. Il emploie une méthode « diabatique » empruntée à une publication antérieure (*Ibid.*, 1938, **34,** 11; cf. 1939, 23 **C. P.**); l'intersection des surfaces d'énergie de l'état initial et de l'état final donne une ligne de configurations; celle d'énergie minimum est sensiblement l'état de transition. On imagine ensuite un schéma de réaction qui convient aux réactions des types suivants : (I)





(b) réaction analogue avec butadiène + éthylène. Dans le calcul, on est amené à envisager l'interaction de 2 molécules; c'est surtout une répulsion, qui favoriserait (II) (a) et (II) (b). La chaleur de réaction se calcule ensuite en tenant compte des remarques de Lennard-Jones sur les liaisons doubles, dont la longueur change avec le composé. Par exemple, dans la réaction (I) (b), Q se calcule à $+28,4$ calories, c'est l'ordre de grandeur correct et l'existence d'une chaleur de réaction favorise les réactions (I). Au contraire, on trouve des Q négatifs pour les biradicaux. On tient compte aussi de la distorsion de la structure, résultat du changement de longueur des liaisons; on trouve que la molécule nouvelle sera formée en général dans un état comprimé. Enfin, comme dans une publication antérieure, on tient compte de l'énergie de résonance dans l'état de transition; la correction ainsi introduite est très importante, de l'ordre de 20, pour une énergie d'activation de 40. La faiblesse de l'énergie d'activation dans ces réactions est donc due à la grande énergie de résonance dans l'état de transition. On applique tous ces principes aux hydrocarbures; pour les réactions analogues à (I) (a), on trouve des énergies d'activation de l'ordre de 20-30 calories. On peut faire quelques prévisions; la réaction la plus propable tend vers : 1° la production du radical libre qui réalise l'énergie minimum des électrons mobiles; 2° l'énergie minimum des électrons mobiles dans l'état de transition. Ces deux conditions favorisent par exemple la production, à partir de 2 molécules de butadiène, du biradical :



E. DARMOIS.

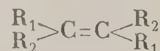
L'activation de l'hydrogène dans les réactions catalytiques des hydrocarbures; FARKAS A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 906-917). — L'étude de l'activation a été beaucoup simplifiée en utilisant comme indicateurs des *p*-hydrogène et *o*-deutérium, ou bien la réaction $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD$; les 3 réactions ont des vitesses analogues, ce qui indique qu'elles utilisent toutes des atomes H. L'emploi de ces indicateurs permet d'avoir des précisions sur la composition de la couche d'adsorption sur le catalyseur; il est certain que cette composition est très importante pour la marche de la catalyse. Certaines hydrogénations en 2 stades (composés acétyléniques de Dupont et Bourguel) s'expliquent par l'adsorption énergique du dérivé acétylénique. Dans l'interaction catalytique de H_2 et des hydrocarbures, il y a à la fois hydrogénation et échange d'atomes entre l'hydrogène moléculaire et l'hydrocarbure. L'emploi du parahydrogène montre qu'il y a addition simultanée de deux atomes H aux deux extrémités d'une double ou triple liaison. Ce résultat fait prévoir l'apparition de composés cis dans le cas :



de composés méso dans le cas :



d'un mélange d'antipodes optiques par l'hydrogénation de composé trans :



Une revue de la bibliographie montre que ces règles sont bien suivies. On étudie de même l'échange catalytique entre l'hydrogène moléculaire et les hydrocarbures; il se produit par l'intermédiaire d'une dissociation des hydrocarbures en atomes H et radicaux, sur le catalyseur. Pour C_2H_4 par exemple, on aurait $C_2H_4 = C_2H_3 + H$; $D_2 = D + D$; $C_2H_3 + D = C_2H_3D$; $H + D = HD$. Ce mécanisme explique beaucoup de faits connus : 1° isomérisation cis-trans de dérivés de l'éthylène; 2° isomérisation par migration de la double liaison (β-pinène en α-pinène; 3° racémisation d'hydrocarbures actifs; 4° oxydation-réduction de cyclooléfines et de composés analogues; 5° polymérisation, etc. E. DARMOIS.

Etude de la catalyse acide dans l'ammoniac liquide. III. Sur la catalyse de la réaction d'ammonialyse de la santonine par les acides amides, les phénols et autres acides phénols; MARKOVA G. S. et SCHATTENSTEIN A. I. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 117-130). — La constante de vitesse de l'ammonialyse de la santonine dans NH_3 liquide est mesurée en présence des sels d'ammonium des acides minéraux faibles et des acides carboxyliques, des phénols, amides et amides des acides carboxyliques, des dérivés des acides aquo et ammonia-carboniques et aussi de la nitraniline, du nitro-méthane et du carbazol. Ces substances dont les solutions dans NH_3 liquide sont conductrices réagissent chimiquement comme des acides et catalysent aussi la réaction d'ammonialyse. Les résultats obtenus sont liés avec l'affinité de l'ammoniac liquide pour un proton et sa faible constante diélectrique. — **IV. La cinétique de l'ammonialyse de la pilocarpine dans l'ammoniac liquide en présence de sels d'ammonium;** ID. (*Ibid.*, 1939, **11**, 131-151). — La vitesse de réaction à 0, 10, 20, et 30° C est mesurée en présence de sels d'ammonium (HCO_2NH_4, $C_6H_5CO_2NH_4$, $CH_3CO_2NH_4$, $ClNH_4$, $BrNH_4$, NO_3NH_4, INH_4, ClO_4NH_4) pour des concentrations variant de 0,1 à 5 N. L'addition de sels neutres (solutions 2 N de BrNa, NO_3Na, ClO_4Na) accroît la vitesse de réaction en utilisant des solutions 0,1 N de $ClNH_4$ et $BrNH_4$ comme catalyseurs. Par accroissement de concentration de l'acide et addition de sel neutre l'activité catalytique spécifique des ions ammonium varie et l'influence des anions peut être représentée par la suite $Cl' > Br' > NO_3' > I' > ClO_4'$.

(Texte en anglais.) A. GROSS.

Catalyse acide dans les solvants non aqueux. VII. Le réarrangement de la N-bromo-benzanilide dans le chlorobenzène; BELL R. P. et LIDWELL O. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1096-1099). — Etude faite à 25°. Généralement, la variation de la constante catalytique avec la concentration de l'acide est faible, mais les constantes catalytiques extrapolées à la concentration zéro satisfont à une relation simple avec les constantes de dissociation des 8 acides étudiés (trichloracétique, dichloracétique, phénylpropionique, monochloracétique, *m*-nitrobenzoïque, β-chloropropionique, phénylacétique, acétique). A. GROSS.

— **Mécanisme de l'énolisation de dérivés de l'acétophénone catalysée par les acides;** ZUCKER L. et HAMMETT L. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2785-2791). — Mesure des constantes d'ionisation basique de la propiophénone, de la *n*-butyrophénone et de l'isobutyrophénone au moyen de la méthode colorimétrique décrite précédemment. Détermination des vitesses d'ioduration de ces dérivés dans ClO_4H et dans des mélanges tampon à 25° C; on constate que ces réactions sont des phénomènes de catalyse acide. On montre que le stade déterminant l'énolisation des cétones, catalysée par les acides, est le départ d'un ion H^+. Mme RUMPF-NORDMANN.

Catalyse acide pour les amines. II. Effet catalytique de divers sels de butylammonium sur

l'aminolyse du phénylacétate d'éthyle dans la n-butylamine anhydre; GLASOE P. K., KLEINBERG J. et AUDRIETH L. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2387-2389). — L'aminolyse du phénylacétate d'éthyle dans la butylamine *n* donnant la N-butylamine de l'acide phénylacétique est catalysée par les sels de butylammonium. L'effet catalytique de concentrations équimoléculaires de sels divers de butylammonium diminue avec l'anion suivant l'ordre : Cl^-, $CH_3CO_2^-$, $C_6H_5COO^-$, Br^-, NO_3^-, CNS^-, I^-, ClH_4^-. Mme RUMPF-NORDMANN.

Interaction catalytique de l'acétylène et de l'hydrogène sur le platine; FARKAS A. et FARKAS L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3396-3401). — Etude de l'hydrogénation catalytique de l'acétylène entre 20° et 140° et sous des pressions comprises entre 70 et 150 mm. sur un catalyseur au platine. La vitesse d'hydrogénation augmente quand la tension partielle de H_2 augmente, mais elle diminue considérablement quand la tension partielle de C_2H_2 augmente. Si l'on effectue l'hydrogénation avec du parahydrogène, la transformation ortho-para a lieu beaucoup plus lentement qu'en l'absence de C_2H_2. Le rapport de la vitesse d'hydrogénation par H_2 à la vitesse de la même réaction avec D, est 1,5 à 20° C. L'hydrogénation de C_2H_2 a lieu en 2 étapes distinctes : d'abord tout C_2H_2 est réduit en C_2H_4, puis C_2H_4 est hydrogéné en C_2H_6. Le début de la 2e étape est marqué par une augmentation brusque de la vitesse d'hydrogénation. L'échange catalytique des atomes d'hydrogène entre C_2H_2 et D_2 moléculaire est beaucoup plus lent qu'entre C_2H_4 et D_2 dans des conditions analogues. Ces résultats indiquent que C_2H_2 est fortement adsorbé à la surface du catalyseur et que C_2H_2 peut déplacer aussi bien H_2 que C_2H_4 dans la couche d'adsorption. Discussion des mécanismes d'hydrogénation et d'échange. Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur l'empoisonnement des catalyseurs au point de vue des centres actifs spécifiques. VII. Cinétique de déshydratation de l'éthanol sur l'alanine; BORK A. C. et TOLSTOPIATOVA A. A. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 227-236). — La déshydratation de l'éthanol sur l'alanine se fait suivant la même formule que la déshydrogénation :

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \frac{M - m}{M} \qquad (1)$$

M est le nombre molécules de la substance de départ, *m* le nombre de molécules entrées en réaction. Le rapport entre le coefficient d'adsorption de l'eau et celui de l'éthanol est 0,65 à 350°. — **VIII. Orientation des molécules des alcools de la série homologue $C^nH^{(2n+2)}O$ dans leur déshydratation sur l'oxyde d'aluminium;** ID. (*Ibid.*, 1938, **12**, 236-245). — Les expériences ont porté sur l'éthanol, le propanol et l'isopropanol. Les homologues supérieurs n'ont pu être étudiés à cause de leur faible solubilité dans l'eau. On a établi que la déshydratation de l'éthanol et des 2 isomères du propanol se fait suivant la formule (1). Les coefficients relatifs de l'adsorption de l'eau dans tous les cas des alcools étudiés restent les mêmes, ce qui s'explique par la même orientation des molécules des alcools homologues, les groupements $\begin{array}{cc} | & | \\ -C & -C \\ | & | \\ H & OH \end{array}$ étant tournés sur la surface du catalyseur. — **IX. Influence de l'introduction de groupes méthyle dans la molécule des alcools de la série homologue $C^nH^{(2n+2)}O$ sur l'énergie d'activation de la déshydratation sur l'oxyde d'aluminium;** ID., (*Ibid.*, 1938, **12**, 245-255). — Etude de l'éthanol, des propanol-1 et 2, du méthylpropanol, des butanol-1 et 2. L'énergie d'activation des trois alcools normaux était la même et égale à 20220 cal./mol., l'énergie d'activation du propanol-2 et du butanol-2 secondaire était aussi la même et égale à 16000 cal./mol.; l'énergie d'activation du méthyl-2-propanol était 16000 cal./mol. La diminution de l'énergie d'activation serait due à l'introduction de groupes méthyle et à leur position par rapport au carbone alcoolique. M. DOBINE.

Sur l'action phosphatasique des hydrogels; BAMANN E. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 186-187). — L'auteur étudie l'action catalytique de divers hydroxydes sur les transformations suivantes de composés de l'acide phosphorique. 1° Scission des esters de l'acide phosphorique. Les oxydes de terres rares se classent ainsi par ordre d'activité décroissante : lanthane, cérium, praséodime, néodime, samarium, erbium; puis thorium, zirconium, yttrium. L'activité dépend du p_H du milieu et de la concentration de la substance traitée. 2° Transformation des métaphosphates en orthophosphates. Sans catalyseur cette transformation est rapide en milieu acide et extrêmement lente en milieu alcalin. En présence de gels d'hydroxydes de certains métaux la réaction est accélérée. Gels très actifs : hydroxydes de La.Ce.Pr.Nd.Sm.Y.Zr.Th. Gels moyennement actifs : Ti.Pb.Mn. Gels moins actifs : Al.Cu.Mg.Ba. Zn.Fe.Co.Ni. 3° Scission des pyro- et poly-phosphates : les oxydes se classent sensiblement dans le même ordre d'activité. 4° Comparaison des vitesses de transformation de divers dérivés de l'acide phosphorique. 5° Activation des phosphatases. A. LAVASTE.

Fondements de la fermeture catalytique en anneau des hydrocarbures à chaîne ouverte; TAYLOR H. S. et TURKEVICH J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 921-934). — Liste des énergies libres de formation des divers carbures. On donne ensuite les principes de la formation d'aromatiques par catalyse, avec l'historique de la question. Suivent des résultats d'expérience obtenus avec un catalyseur à oxyde de chrome. Il transforme entièrement l'heptane *n* en aromatiques et oléfines, celles-ci pouvant être transformées à leur tour. On a étudié l'influence du temps de contact, de la température, des poisons, etc. E. DARMOIS.

Sur les promoteurs dans les actions catalytiques des hydrates ferriques; QUARTAROLI A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 443). — L'auteur, à propos de quelques recherches de Krause (*Ber.*, 1939, **72**, 634) sur les actions promotrices du Cu sur les actions catalytiques des hydrates ferriques, rappelle ses recherches antérieures sur le même sujet et le rôle qu'il a attribué à cette coactivation dans le domaine biologique. M. MARQUIS.

Sur le mécanisme de l'action catalytique des oxydes de vanadium dans la conversion du méthanol en méthanal; CANNERI G. et COZZI D. (*Chimica e Industria*, 1939, **21**, 653-655). — La conversion du méthanol en méthanal par oxydation catalytique en présence de V_2O_5 repose sur la formation intermédiaire de l'ester méthylique de l'acide orthovanadique. La réaction de formation de l'ester en phase gazeuse a un caractère général, en ce qu'elle est commune à de nombreux autres alcools. L'agent spécifique de la catalyse est V_2O_5 nécessaire à la formation du composé intermédiaire, mais son activité dépend de la formation d'oxydes inférieurs qui prennent naissance par destruction de ce composé intermédiaire lui-même. G. LAPLACE.

Sensibilisation des réactions entre l'hydrogène et l'oxygène par le peroxyde d'azote; NORRISH R. G. W. et DAINTON F. S. (*Nature*, 1939, **144**, 30-31). — Etude de l'effet de la pression des réactants et des gaz étrangers sur les concentrations critiques de

NO_2, et des périodes d'induction de la réaction $2\,H_2 + O_2$ sensibilisée par NO_2. L'effet d'inhibition des gaz étrangers est dû en partie à la désactivation des chaînes centrales à haut potentiel énergétique et aux fortes pressions ; l'effet d'inhibition des réactants est dû à la probabilité accrue de neutralisation réciproque des centres. G. LAPLACE.

Le charbon activé comme catalyseur de certaines réactions d'oxydo-réduction ; LARSEN E. C. et WALTON J. H. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 70-85). — Mesure de l'activité du charbon activé dans la décomposition de O_2H_2 (influence des températures d'activation du charbon et de la réaction, de l'origine du charbon, de la concentration initiale en H_2O_2, des quantités de corps en présence du p_H, des sels présents et de l'usure du catalyseur), dans l'autoxydation de Cl_2Sn et VO_4K_2 et l'adsorption d'iode à partir de solutions aqueuses. Discussion de l'action de catalyseur au point de vue des actions superficielles et réactions de chaîne. P. HENRY.

La catalyse par les acides ou par les bases dans les réactions gazeuses. II. La décomposition de divers composés organiques ; BELL R. P. et BURNETT R. LE G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 474-481). — On a étudié l'effet des acides et des bases sur la décomposition thermique des vapeurs des corps suivants : diacétate d'éthylidène, dioxane, aldéhyde acétique et trioxyméthylène. On n'a pas trouvé de catalyseur pour le premier corps ; les 3 derniers sont catalysés par HCl et HBr. D'autre part, on a montré qu'en solution dans la décaline la dépolymérisation du trioxyméthylène est catalysée par BrH (réaction du premier ordre par rapport aux deux substances ayant un facteur stérique de 10^{-10} environ). On termine par une discussion générale. B. VODAR.

Remarques sur la loi d'action de masses ; BOUTARIC A. (*Ann. Soc. sc. Bruxelles*, 1939, **59**, 257-266). — Considérant des constituants *A*, *B*, *C*, l'auteur établit quelques propriétés et notamment la suivante : le constituant *B* qui, lorsqu'il est pris seul, se combine le mieux avec *C*, se combine encore le mieux quand on fait agir simultanément sur *C* les constituants *A* et *B* pris avec les mêmes concentrations que lorsqu'ils agissent séparément ; mais, dans ce dernier cas, le rapport entre les concentrations des composés *AC* et *BC* qui prennent naissance est plus éloigné de l'unité que lorsque *A* et *B* agissent séparément sur *C*. M. LECAT.

Mesure et calcul statistique de l'équilibre $D_2 + SH_2 \rightleftarrows H_2 + SD_2$; GRAFE D., CLUSIUS K. et KRUIS A. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 1-19). — On parvient à étudier expérimentalement l'équilibre en question en le déduisant indirectement des deux réductions :



$$S_3Bi_2 + 3H_2 \rightleftarrows SH_2 + 2Bi$$



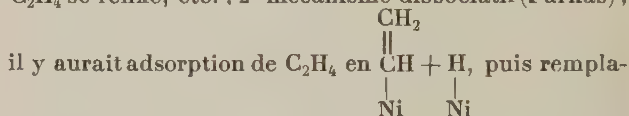
$$S_3Bi_2 + 3D_2 \rightleftarrows SD_2 + 2Bi$$

On décrit l'appareil où s'effectuent ces réductions aux températures de 327° à 595° pour le premier et de 349° à 607° pour le deuxième. L'équilibre atteint, on analyse le mélange gazeux. Les nombres suivants donnent les constantes d'équilibre pour l'équilibre des gaz :

T °C	350°	400°	450°	500°	550°	600°
$K = \frac{[D_2][SH_2]}{[H_2][SD_2]}$	0,85	0,89	0,92	0,94	0,96	0,97

La constante *K* peut s'obtenir à l'aide d'une formule de mécanique statistique qui renferme : les masses des molécules, leurs moments d'inertie, les températures caractéristiques déduites des périodes propres et la différence des énergies de zéro pour les deux termes de la fraction *K*. Pour H_2 et D_2 les données sont assez bien connues ; pour SH_2 et SD_2, les formules empiriques donnant les ω laissent une incertitude de 25 à 80 cm⁻¹ ; d'où $E_0 = 800 \pm 80$ calories (exp. : 885 ± 45). Il est probable que cette discordance serait réduite si on connaissait mieux la correction d'anharmonicité pour les hydrogènes sulfurés. E. DARMOIS.

Le mécanisme des réactions d'échange catalytique entre le deutérium et les oléfines ; TWIGG G. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 934-940). — Farkas et Rideal (1934) ont signalé que, sur un catalyseur au nickel, l'interaction entre C_2H_4 et D_2 consiste à la fois en une hydrogénation et un échange, celui-ci étant très actif, même à froid. Deux explications ont été proposées : 1° mécanisme associatif (Horiuti et Polanyi) ; la double liaison s'ouvre, C_2H_4 se fixe sur deux Ni par les deux valences ; un atome D s'ajoute alors pour donner un radical $Ni.CH_2.CH_2D$ qui lâche un atome H, C_2H_4 se refixe, etc. ; 2° mécanisme dissociatif (Farkas) ;



il y aurait adsorption de C_2H_4 en $\underset{Ni}{\overset{CH_2}{\overset{\|}{\underset{|}{CH}}}} + \underset{Ni}{\underset{|}{H}}$, puis remplacement de H par D, etc. Les mesures sur la cinétique des réactions n'ont pas permis de trancher entre les deux explications. On a pu décider à l'aide de deux séries d'expériences : 1° on étudie l'interaction de $C_2H_4 + C_2D_4$ sur Ni ; elle n'a pas lieu aux températures ordinaires, ce qui exclut le 2ᵉ mécanisme ; 2° on trouve que, avec les oléfines supérieures (propylène, butylène, sec. et iso), tous les H sont remplaçables, ce qui s'explique aussi uniquement par le premier mécanisme ; en même temps il y a migration de la double liaison. Avec les mêmes oléfines, entre 55° et 120° C, on a déterminé les énergies d'activation pour l'hydrogénation et l'échange. Ces énergies d'activation décroissent quand le P. M. augmente ; ce que l'on tente d'expliquer. E. DARMOIS.

Echange catalytique d'atomes d'hydrogène entre le deutérium moléculaire, l'hexane normal et le cyclohexane ; FARKAS A. et FARKAS L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 917-920). — L'appareillage est celui qui a servi pour l'étude de l'interaction acétone $-D_2$; le vase à réaction contient une feuille de Pt platiné ; il est en relation avec une jauge. Le dosage de D est effectué par la microméthode de conductibilité thermique. Avec C_6H_{14} on opère à 31,55, 82 et 124° C : la décroissances de [D] suit une loi exponentielle ; à partir de la 1/2 période, on calcule une chaleur d'activation de 17 à 9 cal./kg. C_6H_{14} « deutérisé » peut ensuite échanger son D avec H_2. Le mécanisme d'échange est celui déjà suggéré pour C_2H_4 et C_6H_6 : dissociation du carbure en H et radical et recombinaison du radical avec D. Avec C_6H_{12} on opère à 15-98° C ; résultats analogues. On étudie ensuite l'équilibre $C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$ entre 140° et 202° C. Les constantes d'équilibre sont en accord avec celles de Schultze (1936) : $\log K = -51500/4{,}573\,T + 20{,}7$. On montre que cet équilibre ne peut rendre compte de la vitesse d'échange. E. DARMOIS.

Echange catalytique de l'hydrogène ; HORREX C., GREENHALGH R. K. et POLANYI M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 511-520). — Les auteurs décrivent la méthode employée (robinets sans graisse en métal, etc.), pour déterminer les vitesses d'échange en présence de coton de verre platiné en phase gazeuse. Les résultats conduisent aux conclusions suivantes. Le benzène échange plus rapidement l'hydrogène que ne le font les hydrocarbones saturés ; d'autre part l'échange entre le

benzène et l'eau a lieu à peu près à la même vitesse que dans le cas des hydrocarbures saturés. L'échange d'eau aurait donc lieu suivant un même processus, pour les corps saturés ou non saturés; l'échange d'hydrogène s'effectuerait suivant un processus différent dans le cas des corps non saturés, qui sont chimiquement attaqués par lui. La transformation du parahydrogène et les échanges : eau ⟷ hydrogène et ClH ⟷ hydrogène sont beaucoup plus rapides que les échanges : eau ⟷ hydrocarbures, ou ClH ⟷ hydrocarbures (même en présence de ces derniers). B. VODAR.

Hydrogénation et échange atomique du benzène ; GREENHALGH R. K. et POLANYI M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 520-542). — Ce travail fait suite à celui de Horrex, Greenhalgh et Polanyi ; il a pour but d'établir les principales caractéristiques de l'hydrogénation et de l'échange atomique du benzène et de l'équilibre des mélanges de parahydrogène et de $H_2 + D_2$ qui accompagnent ces processus. Un grand nombre d'expériences ont été faites en solution ou en phase gazeuse et en présence de nickel ou de platine servant de catalyseurs. L'ensemble des résultats est discuté du point de vue de la théorie de l'association. B. VODAR.

Sur les échanges H → D en solutions tampons acétiques ; BOK L. D. C. et GEIB K. H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **183 A**, 353-370). — Entre 77° et 206°, on étudie l'échange d'atome H des groupes CH_4 d'acétates ou d'acides acétiques contenant ou non D ; le composé est chauffé en tube scellé de verre ou de cuivre. On doit distinguer diverses loi cinétiques suivant le p_H. 1° Solutions fortement alcalines ; échange entre CH_3COO^{--} et OD^- ; $\log_{10} k = 7{,}9 - 22000\ (\pm 2000)/4{,}57\ T$ (sec, mol. lit.) ; 2° solutions neutres d'acétate dans l'eau lourde : $\log k = 10{,}8 - 32000\ (\pm 1000)\cdot 457\ T$ (indépendant de la concentration de l'acétate) ; 3° solutions fortement acides ; échange entre CH_3COOD et D^+ : $\log k = 9{,}1 - 26000\ (\pm 1000)/4{,}57\ T$. A la température ordinaire, il faut des années pour constater l'échange en solution alcaline. La vitesse d'échange de la combinaison légère avec OD_2 est double de celle entre la combinaison lourde avec OH_2 à même T. E. DARMOIS.

Réactions d'échange de l'hydrogène dans les esters ; son rapport avec la réactivité dans les réactions de condensation ; BROWN W. G. et EBERLY K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 113-115). — Etude de l'échange d'hydrogène en présence de Na entre le deutéro-alcool et les esters éthyliques des acides suivants : acétique, propionique, butyrique, laurique, stéarique, isobutyrique, isovalérique, cyclohexylacétique, α-méthoxypropionique, crotonique, β.β'-diméthylacrylique, citraconique, mésaconique à 25° pendant 4 h., *o* et *p*-toluique, 2.4.6-triméthyl-benzoïque à 110° pendant 2 h., phénylacétique, diphénylacétique, α-méthoxyphénylacétique, α-phénylpropionique à 0° pendant 5 minutes, malonique, méthylmalonique, phénylmalonique à 25° pendant 4 h. et avec 5 mg. de salicylate de sodium. On discute des résultats obtenus d'après l'ordre de réactivité dans les réactions de condensation. Mme RUMPF-NORDMANN.

Echange hydrogène-deutérium entre la nitramide et l'eau ; LA MER V. K. et HOCHBERG S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2552-2553). — Etude de la vitesse de décomposition de $N_2O_2D_2$. D'autre part, dissolution de $N_2O_2H_2$ dans OD_2 à 5° et extraction de $N_2O_2D_2$ formée. On constate que les deux atomes d'hydrogène de $N_2O_2H_2$ réagissent de la même façon. Mme RUMPF-NORDMANN.

Preuve de la nature stérique de l'effet ortho dans les réactions d'échange d'hydrogène des amines aromatiques tertiaires : BROWN W. G., WIDIGER A. H. et LETANG N. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1936, **61**, 2597-2601). — Etude de l'inhibition des réactions d'échange d'hydrogène catalysées par les acides, entre un grand nombre d'amines aromatiques dérivées de la diméthyaniline et des substituants ortho. A l'appui de la théorie selon laquelle l'effet ortho est d'abord un effet stérique relatif à la tendance des substituants ortho à empêcher la formation des structures quinoniques, on montre que l'inhibition de la tendance de l'hydrogène à se déplacer, due à un atome de fluor en ortho est moindre que celle qui est causée par un atome de chlore en ortho. L'étude des réactions d'échange de bases cycliques telles que la méthyl-N-indoline, la méthyl-N-tétrahhydroquinoléine et la méthyl-N-*homo*-tétrahydroquinoléine apporte des preuves supplémentaires à la théorie ; les deux premières ayant des structures bicycliques coplanaires donnent facilement des réactions d'échange d'hydrogène alors que l'anneau hétérocyclique de la troisième est inhibiteur. Mme RUMPF-NORDMANN.

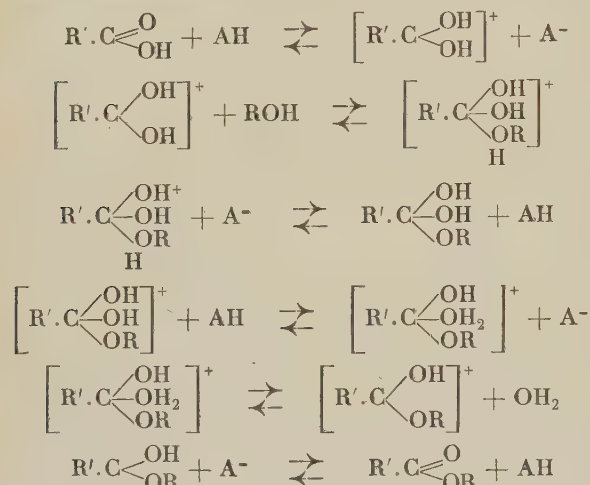
Echange entre l'hydrogène léger et l'hydrogène lourd sur le charbon ; BURSTEIN P. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 185-189). — Etude de l'échange entre les hydrogènes léger et lourd, comparativement avec la transformation para-orthohydrogène sur charbon. Celui-ci était préalablement dégazé par un chauffage prolongé à 900-950°, l'expérience ayant montré que l'échange n'a pas lieu lorsque le dégazement n'a pas été suffisamment poussé. La vitesse de la réaction d'échange reste constante aux températures de 190, 300 et 500° ; à cette dernière température, la réaction subit un auto-empoisonnement, ces faits tendraient à démontrer que l'échange se fait pratiquement sans intervention d'énergie d'activation. La constante de vitesse baisse linéairement avec la quantité d'hydrogène. La cinétique de cette réaction est exprimée par l'équation $K = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$ dans laquelle α est la concentration MD dans le mélange d'équilibre (47,5 0/0), x la concentration MD au temps t ; c'est donc l'équation d'une réaction monomoléculaire. La même équation s'applique anssi à la réaction de transformation sur les centres actifs du premier ordre, ce qui rend douteuse l'affirmation (Bonhoeffer, Farkas et Rummel (*Z. phys. Chem.*, 1933, **21B**, 225 ; cf. 1934, 128 **C. P.**), suivant laquelle la transformation est de nature paramagnétique. M. DOBINE.

Réactions d'échanges thermique et photochimique du brome ; WILSON J. N. et DICKINSON R. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3519-3520). — Etude de l'échange entre le brome radioactif et divers composés du brome ; il y a un échange rapide avec Br_3As et avec Br_2Sn à la température ordinaire dans des solutions de Cl_4C ; dans le même solvant, il y a incertitude en ce qui concerne $CH_2Br.CH_2Br$ ou CCl_3Br à l'obscurité à 100°, mais il y a échange rapide avec CCl_3Br à 76° lorsqu'on l'illumine par de la lumière verte. On donne une méthode commode pour préparer des solutions de Br fortement ou faiblement radioactives dans Cl_4C. Mme RUMPF-NORDMANN.

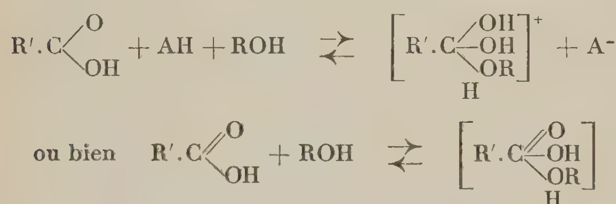
Cinétique des réactions d'échange. I. Bromure de butyle normal ; LEROUX L. J. et SUGDEN S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1279-1283). — On a mesuré la vitesse de la réaction d'échange $R\,Br + Br^* \rightleftarrows R\,Br^* + Br'$ dans l'acétone aqueuse (contenant 90 0/0 d'acétone en volume) entre 0 et 65° C. La réaction est bimoléculaire et n'est catalysée ni par les acides ni par les bases. L'énergie d'activation est 18,87 ± 0,14 kg./cal. et la vitesse de réaction est du même ordre de grandeur que celle prévue dans l'hypothèse des collisions pour un système gazeux. A. GROSS.

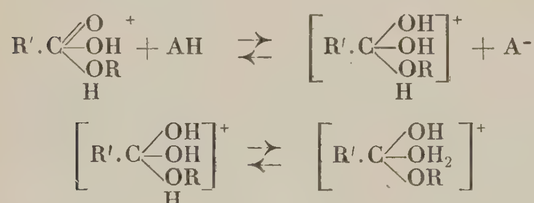
Le mécanisme de l'hydrolyse des esters, cata-

lysée par les acides ; l'estérification et l'échange d'oxygène pour les acides carboxyliques; Roberts I. et Urey H. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2584-2587). — La combinaison d'études de l'échange de ^{19}O entre l'acide, l'alcool et l'ester avec les données cinétiques sur l'estérification des acides carboxyliques a conduit à montrer que les 3 réactions probables se font selon des mécanismes similaires : l'un est le mécanisme bimoléculaire suivant :



Un autre est le mécanisme trimoléculaire suivant dont on peut écrire le premier stade de deux manières différentes :







En supposant que ces réactions sont en général catalysées par les acides et de premier ordre dans l'eau ou l'alcool, on a pu écrire la composition des complexes se formant au cours de la réaction et dont la disparition sert de contrôle à la détermination de la vitesse. Critique du critère de Bonhoeffer du pré-équilibre dans l'eau lourde et l'eau légère. Mme RUMPF-NORDMANN.

Cinétique de l'échange d'oxygène entre l'acide benzoïque et l'eau ; Roberts I. et Urey H. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2580-2584). — Etude à 80° de la cinétique de l'échange d'oxygène entre l'acide benzoïque et l'eau dans des solutions aqueuses diluées, ClH servant de catalyseur. La réation a été suivie en décomposant dans C_6H_6 et CO_2 les échantillons de $C_6H_5CO_2H$ cristallisés obtenus à partir de la réaction et en analysant CO_2 avec un spectromètre de masse. La vitesse est de 1er ordre relativement à la différence de teneur en ^{18}O des corps entrant en réaction, de premier ordre vis-à-vis de H^+, indépendante de la concentration de $C_6H_5CO_2H$ et il n'y a pas d'effet de sel.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude de l'échange entre un métal et ses ions en solution en utilisant les indicateurs radioactifs ; Rollin B. V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 86-87). — On sait qu'il y a échange d'atomes entre la surface d'une couche de Pb métallique et une solution de sel plombeux en contact avec elle ; cet échange a été mis en évidence en utilisant comme Pb métallique l'isotope radioactif du métal. L'auteur, ayant en vue l'éclaircissement du mécanisme de la corrosion, a étudié l'échange entre une surface métallique d'Ag et une solution de nitrate d'argent radioactif (isotope ^{106}Ag). On trouve qu'au bout de 2 heures, il y a un échange d'argent correspondant à 10 couches atomiques. L'échange est multiplié par 10 si la surface a été au préalable traitée par une solution de NO_3Na. Mme RUMPF-NORDMANN.

L'équilibre palladium-deutérium ; Gillespie L. J. et Downs W. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2496-2502). — On confirme la validité des résultats de Gillespie et Galstaun relatifs aux isothermes palladium hydrogène à 250 et 280° C. On donne les isothermes deutérium-noir de Pd à 200, 250, 270, 280, 285, 290 et 300° C qui permettent de mettre en évidence un point critique. Les isothermes du système D_2-Pd sont reproductibles et réciproquement, après traitement prolongé de Pd par D_2, les isothermes du système H_2-Pd sont également reproductibles. A température et pression données, l'absorption de D_2 est moindre que celle de H_2, mais à toutes les températures étudiées, il n'y a pas beaucoup de différence dans le maximum d'absorption des 2 gaz à la pression la plus élevée compatible avec la formation de la seconde phase solide. On donne le diagramme de phase. Il indique qu'il ne se forme pas de deutériures de Pd dans la région au-dessus de 200°.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La dissociation de l'ion ammonium et la force basique de l'ammoniaque dans l'eau ; Everett D. H. et Wynne-Jones W. F. K. (*Proc. roy. Soc.*, 1938, **169**, 190-204). — On a mesuré la constante de dissociation de l'ion ammonium dans l'eau, entre 5 et 45°, de 10 en 10°. L'expression

$$-\log K_{NH_4^+} = 2706/T + 0,139$$

représente bien les résultats expérimentaux. On a également déduit de ces résultats la constante de l'équilibre $NH_3 + OH_2 = NH_4^+ + OH^-$: à 25°, on a $K_{NH_3} = 1,65.10^{-5}$. D'après la valeur du coefficient de température de la constante de dissociation, la chaleur de dissociation calculée pour l'ion ammonium serait de 12.400 calories. L'influence de la température sur les constantes de dissociation est liée au type électrique de réaction chimique ; étant donné que des considérations électrostatiques simples ne rendent pas compte des résultats, on doit admettre l'existence d'une forte orientation des molécules du solvant. R. FREYMANN.

Equilibre et cinétique de l'isomérisation thermique du dichloroéthylène catalysée par l'iode ; Wood R. E. et Dickinson R. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3259-3263). — Détermination des constantes diélectriques de divers mélanges liquides de dichloroéthylènes *cis* et *trans* et de leurs solutions dans le benzène, le cyclohexane et le décahydronaphtalène. On a utilisé l'iode comme catalyseur pour étudier l'équilibre entre les isomères *cis* et *trans* dans les liquides purs et dans leurs solutions à diverses températures. On a dé-

terminé les vitesses d'isomérisation dans divers milieux pour chaque isomère ; il s'en suit que ni les énergies d'activation, ni les vitesses réelles ne varient beaucoup d'un milieu à l'autre. Les constantes de vitesse varient quelquefois moins d'un solvant à l'autre lorsqu'on exprime l'iode en fraction moléculaire que lorsqu'on l'exprime en concentration par unité de volume. La cinétique est celle d'une réaction catalysée par les atomes d'iode et non par des ions. Mme RUMPF-NORDMANN.

La réduction du chlorure cuivreux et du chlorure de cobalt par le deutérium ; PARTINGTON J. R. et TOWNDROW R. P. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 553-559). — Les progrès de la réaction ont été suivis, en observant la variation de pression obtenue en chauffant les sels dans un volume constant de gaz. Les constantes d'équilibre de la réaction ont été déterminéées dans l'intervalle 400-500° C, et on en a déduit les constantes de la réaction homogène entre D_2 et Cl_2Cu_2 et Cl_2Co. B. VODAR.

Equilibre thermique entre le pentoxyde de niobium et le carbone ; SÜE P. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 280-282). — Calcul de la chaleur de formation de $Nb_2O_5 + C \rightleftarrows Nb_2O_4 + CO$. La valeur trouvée confirme le chiffre de 387 k./cal. qu'avait fourni l'étude de l'équilibre Nb_2O_4, OH_2. Y. MENAGER.

Etude thermodynamique sur les sulfures métalliques, II. Equilibre de réduction du sulfure de fer par hydrogène ; SANO K. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 579-582). — Détermination d'équilibre de réaction

$$SFe(\beta) + H_2 = Fe(\beta) + SH_2$$

La constante d'équilibre est donnée par



$$\log K_p = \frac{-3316.178}{T} + 0.3398 \ (789\text{-}899^\circ C)$$

K. YAMASAKI.

Sur l'extraction du fer par l'éther ; FISHER W. et STACHEL F. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 368). — Etude des conditions physiques et chimiques du partage du chlorure ferrique entre l'éther et une solution aqueuse d'acide dilué ; le coefficient dépend des concentrations de ClH, Fe ; de la température et des autres produits existant dans la solution. A. LAVASTE.

Extraction de l'ion ferrique de solutions chlorhydriques par l'éther de dichloréthyle; formule du composé du fer dans l'éther; AXEBROD J. et SWIFT E. H. ((*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 33-36). — Etude du partage de Fe^{+++} entre des solutions chlorhydriques et l'éther β.β'-dichloréthyle pour diverses concentrations d'acide et de fer. Cet éther peut être employé pour l'extraction quantitative de l'ion Fe^{+++} lorsqu'il est en solution concentrée en ClH. Les analyses de la solution éthérée montrent qu'il y a une molécule de ClH et 4 à 5 molécules de OH_2 par atome de fer dans la couche éthérée ; la formule empirique du composé est alors Cl_4FeH, 4-5 OH_2.
Mme RUMPF-NORDMANN.

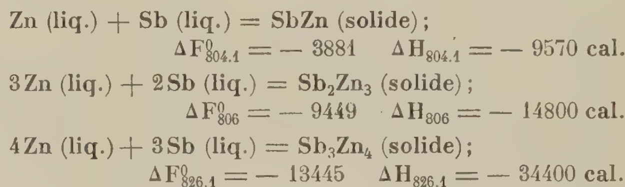
Etude thermodynamique du système antimoine-plomb ; SELTZ H. et DE WITT J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2594-2597). — Mesure de la f. é. m. de piles du type Pb (liq.)/Cl_2Pb dans ClK-ClLi (liq.)/Pb-Sb (liq.). On a pu ainsi déterminer les activités et les chaleurs internes relatives de Pb et Sb dans leurs alliages liquides :

$$Sb\ (sol) = Sb\ (liq) : \Delta F^\circ = 4015 - 1{,}64\ T \log T + 0{,}89 \times 10^{-3}\ T^2 + 5{,}914\ T$$

$$Pb\ (sol) = Pb\ (liq) : \Delta F^\circ = 969 - 1{,}03\ T \log T + 1{,}01 \times 10^{-3}\ T^2 + 4{,}371\ T$$

L'eutectique a lieu pour la composition 12,1 0/0 en Sb et à 250° C. Les solides de l'eutectique ont la composition suivante : phase α : 3,86 0/0 Sb et phase β : 4,51 0/0 Pb. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude thermodynamique du système antimoine-zinc. Les propriétés thermodynamiques des alliages SbZn, Sb_2Zn_3 et Sb_3Zn_4 ; DE WITT B. et SELTZ H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3170-3173). — On a déterminé pour toute l'échelle de concentrations les activités et les chaleurs internes moléculaires partielles relatives du zinc et de l'antimoine dans les mélanges liquides fondus. On a calculé la solubilité de Zn dans Sb à l'état solide. On a obtenu grâce aux résultats des expériences les données thermiques suivantes :



$$Zn\ (liq.) + Sb\ (liq.) = SbZn\ (solide) ;$$
$$\Delta F^0_{804.1} = -3881 \quad \Delta H_{804.1} = -9570\ cal.$$
$$3Zn\ (liq.) + 2Sb\ (liq.) = Sb_2Zn_3\ (solide) ;$$
$$\Delta F^0_{806} = -9449 \quad \Delta H_{806} = -14800\ cal.$$
$$4Zn\ (liq.) + 3Sb\ (liq.) = Sb_3Zn_4\ (solide) ;$$
$$\Delta F^0_{826.1} = -13445 \quad \Delta H_{826.1} = -34400\ cal.$$

(les températures étant en °K). On a calculé également de Sb_2Zn_3 : 12190 cal. Mme RUMPF-NORDMANN.

Formule approchée pour calculer les chaleurs de réaction et d'équilibre à partir de données thermodynamiques ; ULICH H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 521-523). — Après une introduction sur les formules de base de la thermodynamique chimique, on expose brièvement la formule d'approximation de Nernst. On peut conduire le calcul de différentes façons. La première approximation consiste à ne pas prendre en considération les changements de l'entropie de la réaction avec la température. Dans la deuxième approximation on extrapole à partir de la chaleur spécifique obtenue à la température ambiante et dans la troisième approximation on néglige les variations de la chaleur spécifique avec la température. On indique les fondements mathématiques de cette troisième approximation. Un exemple montre l'exactitude relative de ces trois modes d'approximation. P. APPELL.

Chaleur de combustion des azobenzènes, cis et trans ; CORRUCCINI R. J. et GILBERT E. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2925-2927). — On a décrit précédemment le calorimètre employé (*ibid.*, p. 2639). On détermine la chaleur de combustion moléculaire à 25° C des azobenzènes *trans* : 1545,7 k.cal. et *cis* 1555,6 ± 0,2 k.cal. et les chaleurs de formation de chacun de ces corps et la chaleur de transformation *cis* → *trans* à 25°.
Mme RUMPF-NORDMANN.

La chaleur de dissociation de l'oxyde de carbone ; HAGSTRUM H. D. et TATE J. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1136). — D'une étude au spectrographe de masse des ions C^+ et O^- produits par chocs électroniques dans CO, on déduit la chaleur de dissociation de CO qui est de 9,6 V. L'ion O^- formé dans le processus $CO \rightarrow C^+ + O^-$ a une énergie d'excitation de 2,2 V. environ. M. HAÏSSINSKY.

Des nouveaux systèmes de bandes des vapeurs des halogénures d'argent et un nouveau calcul thermodynamique de leurs énergies de dissociation ; METROPOLIS N. et BEUTLER H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1113). — Un nouveau calcul thermodynamique a conduit les auteurs à admettre pour l'énergie de disso-

ciation de IAg la valeur 2,93 éV (au lieu de 2,01). Cette valeur rend compte de 3 nouveaux systèmes de bandes que les auteurs ont trouvé dans le spectre l'absorption de ce corps. Dans le cas de BrAg, on a également trouvé deux nouveaux systèmes de bandes à 2400 et à 4200 Å. Toutefois, les données optiques et thermodynamiques ne permettent pas encore de calculer dans ce cas une valeur raisonnable pour l'énergie de dissociation.

M. HAÏSSINSKY.

Chaleur de décomposition du trioxyde de chlore et énergie de la liaison oxygène-chlore ; Goodeve C. F. et Marsh A. E. L. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1332-1337). — On obtient la valeur $\Delta H\ 15° = -37 \pm 2$ kg.-cal./mol. comme chaleur de la réaction $ClO_3 \rightarrow 1/2\ Cl_2 + 1\ 1/2\ O_2$; les chaleurs de décomposition de tous les oxydes de chlore sont ainsi connues. On trouve par le calcul que l'énergie de liaison normale 2 électrons O-Cl dans ces oxydes est 52 ± 1 kg./cal. La molécule Cl_2O est affaiblie à environ 10 kg./cal. par tension de l'angle de l'oxygène, la molécule Cl_2O_7 est légèrement plus affaiblie. On calcule que l'influence de renforcement de l'électron impair dans ClO_3 et ClO_2 est respectivement 11 et 15 kg./cal. et on en déduit que la chaleur de décomposition de ClO en atomes est d'environ 67 kg./cal. Suit une discussion sur les applications des résultats thermochimiques à la cinétique des réactions des oxydes de Cl.

A. GROSS.

Chaleur spécifique, chaleur de sublimation et constante de tension de vapeur du tantale; Langmuir D. B. et Malter L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1138). — La chaleur spécifique de Ta entre 1650° et 2800° K a été déterminée en mesurant la luminosité et l'émission électronique de filaments de Ta chauffés avec un courant alternatif. Dans le domaine exploré, $C_p = (0,0261 \pm 8,5.10^{-6}\ T)$ cal./g. La chaleur de sublimation au zéro absolu l_0 et la constante i de la tension de vapeur sont données par la relation :

$$\log P - \frac{5}{2}\log T + \frac{1}{4,573}\int_0^T \frac{dT}{T_2}\int_0^N C_p dT = \frac{l_0}{4,573} + i$$

P, la tension de vapeur en atmosphères, est donnée entre 2200° K et le point de fusion par la relation : $\log P = 6,978 - \frac{39,780}{T}$. Il en résulte $l_0 = 185,100$ cal./mol., $i = 2,46$.

M. HAÏSSINSKY.

Capacité calorifique du bioxyde de titane entre 68 et 298° K. Les propriétés thermodynamiques du bioxyde de titane ; Mc Donald H. J. et Seltz H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2405-2407). — Détermination de la capacité calorifique de TiO_2 entre 68 et 298° K avec un calorimètre de Giauque et Gibson. On on déduit l'entropie de TiO_2; celle-ci est 12,45 u. e. à 298° K. On calcule diverses grandeurs thermodynamiques; on trouve ainsi que l'énergie libre de formation est $F\Delta_{298,1} = -212430$ cal. On applique les résultats précédents au problème de la désoxydation de l'acier par le titane : pour $2\,OFe + Ti = 2\,Fe$ (liquide) $+\ TiO_2$ (solide), on a : $\Delta F° = -172700 + 58,5\ T$.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Capacité calorifique de l'oxyde de nickel entre 68 et 298° K et propriétés thermodynamiques de l'oxyde; Seltz H., de Witt B. J. et Mc Donald H. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 88-89). — Détermination de la capacité calorifique de ONi entre 68 et 298° K à l'aide d'un calorimètre décrit dans (*Ibid.*, 1939, **61**, 2405 ; cf. ci-dessus). On trouve que l'entropie de l'oxyde est 8,36 u e. à ±0,1 u. e. L'énergie libre de formation de l'oxyde a été calculée : $\Delta F^0_{298,1} = -53.034$ cal. En fonction de la température T, la capacité calorifique de ONi d'après d'autres auteurs étant :

$$C_p = 13,69 + 0,83 \times 10^{-3}\ T - 2,915 \times 10^5\ T^{-2},$$

on trouve pour l'équation :

$$Ni(\alpha) + 1/2\ O_2\ (gaz) = ONi\ (solide)$$
$$\Delta F° = -60387 - 5,29\ T \log T + 2,85 \times 10^{-3}\ T^2 + 0,988 \times 10^5\ T^{-1} + 52,84\ T$$

et pour l'équation :

$$Ni(\beta) + 1/2\ O_2\ (gaz) = ONi\ (solide)$$
$$\Delta F° = -59.602 - 2,55\ T \log T + 0,102 \times 10^{-3}\ T^2 + 0,988 \times 10^5\ T^{-1} + 35,80\ T$$

Mme RUMPF-NORDMANN.

Chaleurs de mélange pour un système de trois substances ; Fischer V. (*Ann. Physik*, 1938, **32**, 347): — Etant données les mesures de Bosc sur les mélanges binaires d'eau, d'éthanol et de méthanol, l'auteur propose une évaluation de la chaleur de mélange pour les mélanges ternaires des substances.

S. YVON.

Sur la thermochimie des paraffines et des alcools aliphatiques ; Blanck H. C. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 153-172). — La chaleur de combustion de carbures et d'alcools homologues peut se mettre sous la forme $A + nB - \Delta Q$, où A et B ont certaines valeurs moyennes; ΔQ représente l'erreur de la formule linéaire. On essaie de trouver l'interprétation de cette différence à l'aide de considérations semi-empiriques.

E. DARMOIS.

Données thermiques sur des composés organiques. XIX. Données modernes de combustion pour quelques composés non volatils contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ; Richardson J. W. et Parks G. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3543-3546). — Les auteurs ont utilisé un nouveau calorimètre dont ils donnent la description. Ils s'en sont servi pour déterminer les données de combustion relatives à 11 substances :

	Densité	$-\Delta U_B/m$ cal. g^{-1}	$-\Delta V_R$ K cal/mol.	$-\Delta H_R$ K cal/mol.	$-\Delta H°$ K cal/mol.
β.méthylnaphtalène solide.	1,029	9728 ± 1,8	1382,43	1383,91	— 7,99
Anhydride phtalique solide.	1,527	5265,4 ± 2,6	779,04	778,74	+ 110,14
Acide phtalique solide.....	1,593	4642,9 ± 0,6	770,51	770,21	+ 186,98
Anthracène solide	1,25	9451,0 ± 0,5	1683,27	1684,75	— 16,94
Phénanthrène solide.......	1,025	9396 ± 0,6	1673,47	1674,95	— 26,74
Stilbène solide............	1,14	9754,1 ± 1,3	1757,02	1758,80	— 32,47
Pyrène solide.......... ...	1,25	9260,1 ± 3,4	1871,49	1872,97	— 26,90
Hexadécane *n* liquide......	0,775	11266,8 ± 1,9	2551,07	2556,11	+ 109,78
Alcool cétylique solide.....	0,90	10302,7 ± 2,0	2497,04	2501,78	+ 164,11
Triphénylbenzène solide...	1,206	9542,4 ± 3,2	2921,83	2924,50	— 52,92
Polyisobutylène liquide....	0,907	11175,8 ± 1,3	626,95	628,14	+ 21,25

Mme RUMPF-NORDMANN.

Propylène. Capacité calorifique, tension de vapeur, chaleurs de fusion et de vaporisation. La troisième loi de la thermodynamique et l'équilibre d'orientation dans le solide; Powell T. M. et Giauque W. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2366-2370). — Détermination de la capacité calorifique du propylène solide et liquide entre 14 et 226° K. Les P. F. et P. Eb. sont respectivement 87,85 et 225,35° K. On a mesuré calorimétriquement les chaleurs de fusion et de vaporisation ; elles sont respectivement 717,6 et 4402 cal./mol. On a mesuré la tension de vapeur du propylène entre 165,8 et 225,9° K ; les résultats sont représentés par l'équation :

$$\log_{10} p_{cmHg} = -\frac{1196,9}{T} - 3,92 \times 10^{-3}\ T + 8,07544$$

La densité du propylène gazeux est 1,7461 g. par litre à 25°,00 C et sous 1 atm. On a employé les données calorimétriques pour calculer l'entropie du propylène gazeux ; au P. Eb. elle est de 59,93 cal./degré/mol. ; or, d'après des données moléculaires, elle est de 61,0 ± 0,3 cal./deg./mol. La divergence de ces valeurs est due à l'orientation quelconque des extrémités des molécules $CH_2=CH.CH_3$ dans le réseau cristallin. On en conclut que des doubles liaisons dissymétriques amènent un arrangement désordonné dans le réseau cristallin et on doit faire une correction convenable dans l'expression $\int C_p \, d \log T$. A 298,1° K et sous 1 atmosphère, l'entropie du propylène gazeux est 64,0 cal./deg./mol. d'après des données moléculaires.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Entropie et capacité calorifique du propylène; CRAWFORD B. L. Jr., KISTIAKOWSKY G. B., RICE W. W., WELLS A. J. et WILSON E. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2980-2981). — Les auteurs ont calculé l'entropie au P. Eb. et la capacité ualorifique du gaz. Ils concluent qu'il faut prendre comme entropie au P. Eb. la valeur 59,93 u. e. et qu'on peut admettre actuellement la valeur 2120 cal. comme seuil de potentiel.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Entropie du cyanogène. Capacité calorifique et tension de vapeur du liquide et du solide. Chaleurs de fusion et vaporisation; RUEHRWEIN R. A. et GIAUQUE W. F (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2940-2944). — Détermination de la capacité calorifique du cyanogène solide et liquide entre 15° K et le P. Eb. Les P. F. et les P. Eb. sont respectivement 245,27 et 251,95° K. Les mesures au calorimètre ont donné pour les chaleurs de fusion et de vaporisation les valeurs 1938 et 5576 cal./mol. On a déterminé les tensions de vapeur du solide et du liquide; celles-ci sont représentées respectivement par les équations suivantes :

cyanogène solide entre 202 et 245,27° K :

$$\log_{10} P_{\text{cmHg}} = (-1795,9/T) - 0,001464\ T + 9,42442$$

cyanogène liquide entre 245,27 et 253 °K :

$$\log_{10} P_{\text{cmHg}} = (-1525,7/T) - 0,0040842\ T + 8,96542$$

On a utilisé les données calorimétriques pour calculer l'entropie de $(CN)_2$ gazeux et on a comparé cette valeur avec celle que l'on a obtenu à partir de données moléculaires et on a trouvé que l'entropie de $(CN)_2$ tend vers 0 au voisinage de 0° K. Jusqu'à plus amples informations relatives aux vibrations de la molécule de cyanogène gazeux, la valeur de l'entropie la meilleure est la valeur obtenue par calorimétrie : 57,64 cal./deg./mol. à 298,1° K et sous 1 atmosphère ; cette valeur ne tient pas compte de l'entropie du spin nucléaire.

Mme RUMPF-NORDMANN.

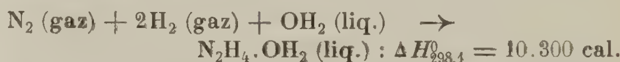
Entropie de l'acide cyanhydrique. Capacité calorifique, chaleur de vaporisation et tension de vapeur. Polymérisation de la liaison hydrogène du gaz dans les chaînes de longueur infinie; GIAUQUE W. F. et RUEHRWEIN R. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2626-2633). — Détermination de la capacité calorifique de CNH solide et liquide entre 14 et 300° K. On a trouvé que les P. F. et P. Eb. étaient respectivement 259,86 et 298,80° K. La chaleur de fusion est 2009 cal./mol. On a déterminé la chaleur de vaporisation au P. Eb. par calorimétrie; elle est de 6027 cal./mol. Entre 259,86 à 298,9° K, la tension de vapeur de CNH liquide est donnée par l'équation suivante :

$$\log_{10} P_{(\text{cm Hg})} = -(1600,8/T) - 0,0017835\ T + 7,77114 ;$$

le point triple correspond à 10,040 cm. de Hg. Les données sur la densité ont été employées pour montrer qu'il existe une polymérisation multiple. Il y aurait dans le gaz, comme Kurraler l'a supposé pour le liquide, une polymérisation en chaîne indéfinie de liaisons hydrogène, qui expliquerait la constante diélectrique anormalement élevée. On a calculé la fraction de gaz correspondant à l'heptamère. On évalue à 3 0/0 au P. Eb. la polymérisation par liaison hydrogène qui a lieu dans la vapeur d'eau saturante. On a calculé l'entropie de CNH gazeux (monomère) à 298,10° K et sous 1 atm.; on a trouvé la valeur 47,92 cal./deg./mol. qui contient une petite erreur possible provenant de l'incertitude dans la détermination des coefficients de température des réactions de polymérisation ; cette valeur, calculée au moyen de la 3e loi de la thermodynamique, est en accord avec la valeur 48,23 cal./deg./mol. calculée au moyen des spectres de bandes. L'entropie du liquide à 298,1° K est 26,97 ± 0,05 cal./deg./mol.

Mme RUMPF-NORDMANN.

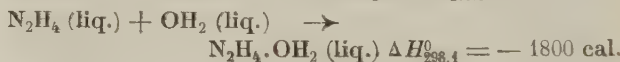
Etude de l'hydrazine : Chaleur de formation de l'hydrazine et de l'hydrate d'hydrazine; HUGUES A. M., CORRUCCINI R. J. et GILBERT E. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2639-2642). — Description d'un calorimètre adiabatique permettant la détermination précise des chaleurs de combustion et calibrage de ce calorimètre Détermination de la chaleur de combustion de l'hydrazine à 25° : 148.635 ± 30 cal./mol. Calcul de la chaleur de formation de l'hydrazine dans différentes conditions :



$$N_2\ (\text{gaz}) + 2H_2\ (\text{gaz}) + OH_2\ (\text{liq.}) \rightarrow N_2H_4.OH_2\ (\text{liq.}) : \Delta H^0_{298.1} = 10.300 \text{ cal.}$$



$$N_2\ (\text{gaz}) + 2H_2\ (\text{gaz}) \rightarrow N_2H_4\ (\text{liq.}) : \Delta H^0_{298.1} = 12000 \text{ cal.}$$



$$N_2H_4\ (\text{liq.}) + OH_2\ (\text{liq.}) \rightarrow N_2H_4.OH_2\ (\text{liq.})\ \Delta H^0_{298.1} = -1800 \text{ cal.}$$

Discussion sur la valeur réelle de la chaleur d'hydratation.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Les relations pression-volume-température pour les solutions. II. Coefficients énergie-volume de l'aniline, du nitrobenzène, du bromobenzène et du chlorobenzène; GIBSON R. E. et LOEFFLER O. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2515-2522). — Les auteurs donnent les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité de $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NO_2$, C_6H_5Cl et C_6H_5Br entre 25 et 85° et entre 1 et 1000 bars, d'après des mesures de volume spécifique à 25° et ont calculé les coefficients $(\delta P/\delta T)_V$ et $(\delta E/\delta V)_T$. $(\delta P/\delta T)_V$ et $(\delta E/\delta V)_T$ diminuent lorsque la température augmente à volume constant. On suppose que cet effet est dû à une augmentation de la pression interne de répulsion qui provient d'un plus grand hasard dans la distribution des molécules dans les liquides à plus haute température. On identifie empiriquement la quantité $(B + P)$ de l'équation de Tait pour la compressibilité à la pression interne de répulsion. Cette quantité augmente avec la temperature à volume constant et permet en la combinant avec la pression totale interne, de donner une estimation de la pression d'attraction. Celle-ci est alors exprimable sous la forme : $P_A = a' V^{-n}$ et ne dépend que du volume dans les limites de l'erreur d'expérience. L'exposant n a la valeur 3 pour C_6H_6, 2,74 pour les liquides polaires.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Comportement au point de vue de la loi des phases de systèmes aqueux concentrés d'un électrolyte colloïdal type : l'oléate de sodium; VOLD R. P. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1213-1231). — Les recherches sur les solutions de savon ont montré qu'elles suivaient la loi des phases, en y comprenant les phases colloïdales, les seules variables indépendantes étant le temps et la concentration. Application

au cas, encore plus net, du système oléate de sodium-eau et étude de ce système par plusieurs méthodes différentes. Remarque sur le passage progressif, par élévation de température, du type cristallin aux liquides anisotropes ou cristaux liquides. P. HENRY.

Sur l'équilibre hétérogène dans les mélanges binaires à pression de vapeur maximum; VOGEL R. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **183 A,** 340-344). — Eclaircissement au sujet d'un article récent de Jänecke (*Ibid.*, 1938, **182 A,** 177 et 413; cf. 1939, 117 **C. P.**). Le cas particulier signalé par cet auteur peut se déduire des propositions de Gibbs. E. DARMOIS.

Diagrammes du cobalt avec bore, arsenic, zirconium, niobium et tantale; KÖSTER W. et MULFINGER W. (*Z. Metallkunde*, 1938, **30,** 348-350). A. MORETTE.

Le système manganèse aluminium; KÖSTER W. et BECHTOLD W. (*Z. Metallkunde*, 1938, **30,** 294-296) A. MORETTE.

Le diagramme d'équibre fer-niobium; EGGERS H. et PETER W. (*Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforschung*, 1938, **20,** 199-203). A. MORETTE.

Le système fer-niobium; VOGEL R. et ERGANG R. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, **12,** 155-156). A. MORETTE.

Le système fer-rhénium; EGGERS H. (*Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforschung*, 1938, **20,** 147-152). A. MORETTE.

Le système Cl_2Hg-Br_2Hg; MEERMAN P. G. et SCHOLTEN W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 800-804). — Etude aux rayons X du système Cl_2Hg–Br_2Hg à la température ordinaire. Au voisinage de la composition ClBrHg, une nouvelle phase (β) apparaît. Celle-ci se transforme par élévation de température en la phase (α) isomorphe avec Cl_2Hg. Le domaine de la transformation α.β a été déterminé. (Texte en allemand.) M. MARQUIS.

Etude de quelques équilibres chimiques relatifs aux sulfures minéraux; SCHENK R. et FORST P. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241,** 145-157). — Etude des systèmes S-Ni, S-Sb et S-Bi, S-Sb-Ni, S-Bi-Ni. La réduction du sulfure de nickel par l'hydrogène est réversible; vers 400°-500°, les composés SNi, S_5Ni_6, $S_{4,9}Ni_6$ et S_2Ni_3 sont en présence; à 600°, il se forme des cristaux mixtes Ni/SNi. Détermination de la pression d'équilibre de l'hydrogène sulfuré dans l'action de l'hydrogène sur les sulfures d'antimoine et de bismuth. Au cours de la réduction par l'hydrogène d'un mélange SNi-S_2Sb_2 apparaissent les phases SbNi, Sb_2Ni, SSbNi et dans celle d'un mélange SNi-S_3Bi_2 apparaissent les phases SbiNi et $S_2Bi_2Ni_3$. A. MORETTE.

Acétométallates. II. Acétozincate; LEHRMAN A. et SKELL P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 3340-3342). — Les auteurs ont étudié le système $(CH_3CO_2)Zn$-CH_3CO_2Na en suivant la température au moyen d'un couple cuivre-constantan et d'un potentiomètre; on a ainsi déterminé la courbe de liquides du système et montré l'existente du composé 2 $CH_3CO_2Na.(CH_3CO_2)_2Zn$ ou $(CH_3CO_2)_4Na_2Zn$. On discute par analogie l'existence possible de $(HO)_4Na_2Zn$. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Equilibre vapeur-liquide. IV. Mélanges tétrachlorure de carbone-cyclohexane; SCATCHARD G., WOOD S. E. et MOCHEL J. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 3206-3210). — On a déterminé la tension d'équilibre vapeur-liquide et les compositions de mélange CCl_4-C_6H_{12} (cyclo) à 40° et 70° C pour toute l'échelle de concentrations et à 30, 50 et 60° C pour des mélanges approximativement équimoléculaires. On indique les densités à 25°. On donne l'expression analytique des résultats obtenus et on en déduit les équations correspondantes pour les fonctions thermodynamiques, y compris l'énergie et l'entropie de mélange à volume total constant. Les relations avec la composition sont en accord avec les prévisions de la théorie simple. Les écarts d'avec le comportement régulier sont assez grands, mais peuvent être expliqués en général par le changement de volume correspondant au mélange. L'augmentation inexpliquée d'entropie lors du mélange est par rapport à celle qui correspond aux mélanges C_6H_6–C_6H_{12} (cyclo) dans le rapport 1 à 13. M[me] RUMPF-NORDMANN.

Le système binaire phénylhydrazine-p-chlorophénol; PUSCHIN N. A. et DIMITRIJEVITCH G. M. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A,** 231-237). — Les deux composants du système forment 4 combinaisons. Les auteurs montrent l'existence d'une modification métastable du *p*-chlorophénol; d'autre part, à l'aide des germes convenables on peut obtenir toutes les combinaisons à partir du mélange à 61 0/0 mol. de *p*-chlorophénol. E. DARMOIS.

L'intersection des lignes de jonction dans les diagrammes de systèmes à 3 composants; TARASENKOV D. N. et PAULSEN I. A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11,** 75-86). — Dans les systèmes à 3 composants dont 2 sont partiellement miscibles et 2 miscibles en toutes proportions, les « lignes de jonction » (droites joignant les points du diagramme triangulaire qui représentent les compositions de solutions conjuguées) se coupent en un point situé sur le prolongement d'un côté du triangle. On donne une méthode mathématique pour trouver ce point d'intersection. (Texte en anglais.) J. LENOIR.

Etude des carbures métalliques par carburation des métaux au moyen du méthane III; SCHENCK R., MEYER K. et MAYER K. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **243,** 17-31). — Etude du système Mn-Fe-C par carburation de mixtes fer-manganèse sous l'action du méthane à 800°. Construction de la surface d'équilibre et interprétation. A. MORETTE.

Diagramme fer-niobium-carbone au-dessous de 1.050° (alliages riches en fer); EGGERS H. et PETER W. (*Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforschung*, 1938, **20,** 205-211). A. MORETTE.

Le système cobalt-manganèse-aluminium; KÖSTER W. et GEBHARDT E. (*Z. Metallkunde*, 1938, **30,** 281-286). A. MORETTE.

Le système nickel-manganèse-aluminium; KÖSTER W. et GEBHARDT E. (*Ibid.*, 1938, **30,** 291-293). A. MORETTE.

Le système fer-tungsture de fer-titanure de fer; VOGEL R. et ERGANG R. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, **12,** 149-153). A. MORETTE.

Le système fer-titanure de nickel $TiNi_3$-titanure de fer Ti-Fe_2; VOGEL R. et WALLBAUM J. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, **12,** 299-304). A. MORETTE.

Le système fer-soufre-vanadium limité aux composés SFe et SV; VÖGEL R. et WÜSTEFELD A. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, **12,** 261). A. MORETTE.

Le système fer-chrome-sulfate de chrome-sulfure de fer; VOGEL R. et REINBACH R. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, **11,** 457-462). A. MORETTE.

Les tensions de vapeur partielles de l'eau et de l'ammoniac dans le système eau-acide phosphorique-ammoniac; HUEY C. S. et TARTAR H. V.

(*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 26-32). — On donne une méthode permettant de déterminer les tensions partielles de NH_3 et de OH_2 au-dessus des solutions ; on l'a appliquée à la mesure des tensions partielles de ces gaz à 25° au-dessus de solutions de PO_4H_3 contenant des quantités variables de NH_3 et à 25° également au-dessus de solutions de phosphate diammonique de molarité variable. On a calculé la constante d'hydrolyse de ce dernier sel. On a mesuré les tensions de dissociation de NH_3 et OH_2 pour la réaction :





$$PO_4(NH_4)_3 . 3\,OH_2 \text{ (solide)} \rightleftharpoons PO_4H(NH_4) \text{ (solide)} + 3\,OH_2 \text{ (gaz)} + NH_3 \text{ (gaz)}$$

entre 25 et 50 °C ; on obtient :

$$\log_{10} P_{NH_3} = (-3161{,}3/T) + 11{,}2045$$
$$\log_{10} P_{OH_2} = (-2239{,}0/T) + 8{,}8353$$

D'après ces mesures, on déduit K_p, $\Delta F°$, ΔS et ΔH pour cette réaction.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Recherche sur l'équilibre du système ClNa-ClO$_3$Na-OH$_2$; LINARI A. (*Ann. Chim. app.*, 1939, **29**, 189-195). — Étude de l'équilibre du système $ClNa$-ClO_3Na-OH_2 à la pression ordinaire et à des pressions réduites. Les résultats obtenus sont résumés dans des diagrammes. M. MARQUIS.

Sur les cristaux mixtes dans la série des sulfates magnésiens ; BENRATH A. et NEUMANN E. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 70-78). — Détermination des isothermes du système SO_4Ni-SO_4Mg-OH_2.

A. MORETTE.

Le système SO$_4$Li$_2$-(SO$_4$)$_3$Al$_2$-OH$_2$ à 0° ; HORAN H. A. et SKARULIS J. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2689-2691). — Mesure de solubilité pour le système $(SO_4)_3Al_2$-SO_4Li_2-OH_2 à 0°. On ne voit aucune preuve de la formation de sels doubles ou de solution solide. On donne une nouvelle valeur de la solubilité de $(SO_4)_3\,Al_2$ dans OH_2 à 0° : 27,50 0/0, valeur assez différente de celles qui sont admises généralement. On n'a pas déterminé avec certitude le degré d'hydratation de $(SO_4)_3Al_2$ en contact avec une solution saturée à 0° et les hypothèses relatives à l'existence d'un octodécahydrate se posent de nouveau. Mme RUMPF-NORDMANN.

Relations d'équilibre de phase dans le système SiO$_3$Na$_2$-SiO$_3$Li$_2$-SiO$_2$; KRACEK F. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2863-2877). — Etude complète de l'équilibre des phases pour le système SiO_3Na_2-SiO_3Li_2-SiO_2 : la méthode employée consiste en une trempe et est complétée par analyse thermique. Le composé ternaire SiO_3NaLi est le composé obtenu à partir de la série de solutions solides $SiO_3(Na_2,LiNa)$; il fond à 847°. Le liquidus du système est constitué par les phases primaires suivantes : solutions solides $SiO_3(Na_2,LiNa)$. $SiO_3Li_2,Si_2O_5Na_2$ et $Si_2O_5Li_2$, toutes les trois peuvent former dant une certaine limite des solutions solides et déposer les 3 formes de silice ; quartz, tridymite et cristobalite. Les domaines du liquidus se rencontrent en 2 points eutectiques ternaires : l'un à 697°, avec $SiO_3(Na_2,LiNa)$, Si_3OLi_2 et $Si_2O_5Na_2$; l'autre à 637° avec $Si_2O_5Li_2,Si_2O_5Na_2$, et quartz. $Si_2O_5Li_2$ peut fondre dans tout son domaine d'existence, la température descendant depuis 1033° dans le système binaire SiO_3Li_2-SiO_2 jusqu'à 641°, point péritectique final du système ternaire, Si_2O_5-Li_2, $SiO_3Li_2,Si_2O_5Na_2$ et liquide. La température de transformation du quartz en tridymite a été trouvée égale à 867 ± 3°, ce qui confirme la valeur de Fenner 870 ± 10°, On a mesuré les indices de réfraction de verres de diverses compositions obtenus au cours de cette étude. Discussion générale des relations entre composés de Na et de Li (considérations théoriques sur le sujet). On révise les relations de phase dans les systèmes SiO_3Na_2-SiO_2 et $SiO_3Li_2SiO_2$, spécialement en se référant au comportement polymorphe de Si_2O_3-Na_2 et de Si_2O_3-Li_2.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Les courbes de fusion du sulfocyanure de potassium avec le chlorure, le bromure ou l'iodure de potassium ; DINGEMANS P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 559-573). — L'étude des systèmes binaires : SCNK-ClK, SCNK-BrK et SCNK-IK montre qu'ils possèdent les diagrammes de fusion d'eutectiques simples d'où les deux composants se déposent de la masse fondue à l'état pur. Les courbes de fusion de SCNK dans ces systèmes ont été déterminées par une méthode thermique ainsi que les températures eutectiques. Le liquide eutectique a été séparé à l'aide d'un appareil spécial de la masse cristalline et analysé en utilisant aussi souvent que possible le titrage potentiométrique. On a trouvé les températures et les compositions eutectiques suivantes : SCNK-ClK 172°,5 ± 0°,1 et 2,45 0/0 ClK, SCNK-BrK 170°,2 ± 0°,1 et 5,90 ± 0,05 0/0 BrK et SCNK-IK 168°,0 ± 0,2 et 10,7 ± 0,05 IK. Le calcul de la chaleur de fusion du SCNK à partir des 3 courbes de fusion obtenues donne des valeurs concordantes. (Texte en allemand.). M. MARQUIS.

Recherches physico-chimiques sur la structure des verres. I. — La réfraction moléculaire des verres ternaires phosphatés, silicatés et boratés ; KORDES E. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 1-38). — Détermination de la densité et de l'indice de réfraction pour les mélanges en toutes proportions des systèmes B_2O_3-OPb, B_2O_3-OZn, B_2O_3-OCd, SiO_2-OPb. P_2O_5-OPb. A. MORETTE.

Remarque sur un mémoire précédent concernant la réfraction moléculaire des verres ; BILTZ W. et WEIBKE F. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 39-41). — Observations relatives à la réfraction des verres et concernant les recherches de E. Kordes et les travaux des auteurs. A. MORETTE.

Le système réciproque de sels ; SO$_4$Co + 2 ClK = Cl$_2$Co + SO$_4$K$_2$; BENRATH A. et RITTER G. (*J. prakt. Chem.*, 1939, **154**, 40-56). — L'étude graphique de la cristallisation des 4 systèmes ternaires possibles, (ClK_2); $SO_4K_2OH_2$-Cl_2Co, SO_4Co, OH_2-$(ClK)_2$, $Cl_2Co . OH_2$-$SO_4Co . SO_4K_2 . OH_2$; permet de représenter graphiquement et dans l'espace les divers phénomènes de l'équilibre :



$$SO_4Co + ClK_2 = Cl_2Co + SO_4K_2$$

en fonction de la température et de la concentration.

A. LAVASTE.

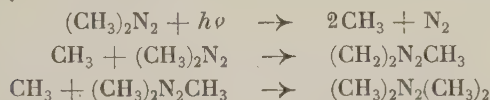
PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Emission de rayonnement ultraviolet et thermolyse de l'azoture de fer ; RACZ C. (*C. R.*, 1939, **209**, 534-536). — La décomposition thermique de $(N_3)_3Fe$ à l'air libre s'accompagne d'une forte émission ultraviolette où l'on distingue trois énergies d'activation : l'une de 64000 cal., sensiblement égale à celle des azotures de Tl et Ag ; la seconde de 47900 cal., identique à celle des azotures de Na, K. Ag et Tl ; enfin une troisième de 33000 cal., qui doit correspondre à un nouveau processus et à un produit relativement stable différent de $(N_3)_3Fe$. Y. MENAGER.

Sur la décomposition des azides métalliques ; MOTT N. F. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 325-334). —

Essai d'explication théorique de quelques phénomènes observés pendant la décomposition par la chaleur ou par irradiation par les rayons ultra-violets ou β des azides et en particulier de l'azide de baryum. A 100° C ou à la température ordinaire avec les rayons ultra-violets on obtient des noyaux métalliques qui seraient formés par diffusion des ions métalliques interstitiels à travers le cristal, N_2 s'échappant par la surface extérieure libre. Il n'y a alors aucun atome ou ion s'échappant par la face interne du sel; l'azide n'est pas déplacée pour entourer les noyaux. Par suite si des noyaux sont formés dans un cristal, les voisins seront soumis à de très fortes tensions. Il y a similitude entre ces décompositions et la réduction photochimique des halogénures d'argent. A. GROSS.

Photolyse de l'azométhane et de mélanges d'azométhane et d'acétaldéhyde; Blacet F. E. et Taurog A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3024-3027). — On a trouvé que le rendement quantique pour la décomposition de l'azométhane par la lumière λ 3600 Å à la température ordinaire et pour une pression comprise entre 49 et 80 mm. était égal à 1 lorsqu'on le calculait d'après le nombre de molécules d'azote libre formées par quantum absorbé. Les rendements quantiques calculés d'après l'augmentation de pression dans le système en réaction sont de l'ordre de 0,75; la première méthode semble la meilleure. L'analyse des produits de décomposition gazeux de l'azométhane donne les résultats suivants : 1,9 0/0 H_2, 6,5 0/0 CH_4. 37 0/0 C_2H_6, 54 0/0 N_2. On propose un mécanisme qui rend compte quantitativement de ces résultats, à la présence de H_2 près :

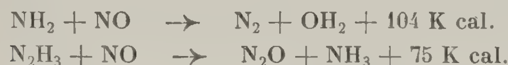


$$(CH_3)_2N_2 + h\nu \rightarrow 2CH_3 + N_2$$
$$CH_3 + (CH_3)_2N_2 \rightarrow (CH_2)_2N_2CH_3$$
$$CH_3 + (CH_3)_2N_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_2N_2(CH_3)_2$$

L'azométhane est un photosensibilisateur pour la décomposition de CH_3CHO lorsque la proportion de CH_3CHO par rapport à $(CH_3)_2N_2$ est au moins de 10 à 1. On peut interpréter ce résultat comme signifiant que les radicaux méthyle libres produits dans la photolyse de l'azométhane réagissent soit avec l'azométhane, soit avec l'acétalhyde et plutôt avec l'azométhane.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La réaction entre l'oxyde nitrique et quelques radicaux azoteux libres; Bamford C. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 568-576). — On a étudié les réactions qui se produisent pendant la photolyse de l'ammoniac et de l'hydrazine en présence d'oxyde azotique. Dans le premier cas l'azote contenu dans les deux gaz apparaît presque totalement à l'état libre. alors que dans le deuxième cas il se forme N_2,NH_3 et N_2O. Les réactions suivantes rendent compte des résultats :



$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + OH_2 + 104 \text{ K cal.}$$
$$N_2H_3 + NO \rightarrow N_2O + NH_3 + 75 \text{ K cal.}$$

La réaction primaire dans le cas de l'hydrazine est une dissociation en N_2H_3 et H. B. VODAR.

L'influence de l'oxyde azotique sur la décomposition photochimique de l'iodure de méthyle; Iredale T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 458-463). — Contrairement aux résultats obtenus avec les composés organiques l'oxyde azotique favorise la décomposition photochimique de l'iodure de méthyle, et augmente beaucoup le rendement quantique. L'auteur suppose que NO s'empare du radical CH_3 responsable de la réaction de recombinaison $CH_3 + I = CH_3I$.

B. VODAR.

Décomposition photochimique des composés solides hydrogénés aux basses températures; Farkas L., Hirohberg Y. et Sandler L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3393-3396). — On montre qu'il se forme du para hydrogène lorsqu'on irradie IH solide aux basses températures. On propose pour ce phénomène deux explications : (*a*) l'hydrogène qui se forme primairement peut être transformé par l'action paramagnétique des atomes d'iode libres; (*b*) la chaleur formée lors de la réaction $H + IH_{solide} = H_2 + I$ est dissipée dans le solide. Dans la photolyse de HCHO et HCH_2OH dans les mêmes conditions, il se forme de l'hydrogène normal; cela semble indiquer que les 2 atomes d'hydrogène formant une molécule proviennent de la même molécule de HCHO ou de HCH_2OH.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes photochimiques. XXIX, La décomposition de la diéthylcétone aux courtes longueurs d'onde. Comparaison de l'acétone, de la méthyl-éthylcétone et de la diéthylcétone vers 3000 Å; Ells V. R. et Noyes W. A. Jr (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2492-2496). — Le rendement quantique pour la formation de CO à partir de la diéthylcétone est relativement élevé pour la région 1850-2000 Å et semble tendre vers 1 quand on abaisse la pression. Si l'on admet un rendement quantique de 0,095 à 3000 Å pour la formation de CO à partir d'acétone, on montre que le rendement à partir de la méthyléthylcétone est légèrement plus élevé et qu'il est d'environ 1 à partir de la diéthylcétone. Ces faits indiquent soit une instabilité propre aux radicaux propionyles, soit des réactions probables de ceux-ci qui amènent à la formation de CO. La méthyléthylcétone se dissocie probablement pour donner presque uniquement des radicaux C_2H_5 dans le proche ultraviolet. Aux λ plus courtes, des radicaux CH_3 et C_2H_5 sont formés en quantités à peu près équivalentes. Une grande partie des radicaux C_2H_5 forment C_3H_8 alors qu'une faible portion fournissent C_2H_6 et C_2H_4. Mme RUMPF-NORDMANN.

L'oxydation photochimique de l'ion nitrite par le brome; Callow A. E., Griffith R. O. et Mc Keown A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 559-568). — La réaction photochimique de l'ion NO_2^- et du brome a été étudiée à 0° et 10° C aux longueurs d'onde 436 $m\mu$ et 305 $m\mu$. Le rendement quantique est voisin de 0,2 et se trouve être à peu près indépendant des conditions expérimentales; on en conclut que ce rendement correspond à la photo-dissociation de Br_3^- en solution aqueuse à forte teneur en brome. La présence de traces de nitrite abaisse le rendement pratique de la réaction de Br_3^- avec $C_2O_4^{--}$ à la valeur qui est caractéristique de la réaction de Br_3^- avec NO_2^-; explication de ce résultat. B. VODAR.

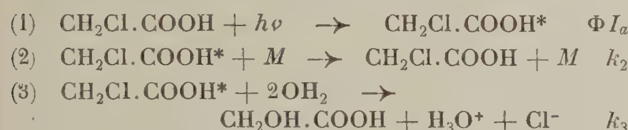
Photo-oxydation du pyrrole; Bernheim F. et Morgan J. E. (*Nature*, 1939, **144**, 290). — Additionné de certains colorants (bleu de méthytène, éosine), le pyrrole s'oxyde à la lumière en fixant 2 atomes d'oxygène. Analyse du composé formé, F. 102°,5, distinct de la succinimide. Le N-éthyl et le N-méthylpyrroles s'oxydent dans les mêmes conditions. J. LENOIR.

Photochimie du diiodoacétylène et du tétraiodoéthylène; Tamblyn J. W. et Forbes G. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 99-104). — Détermination de la vitesse de photo-ioduration du diodoacétylène dans C_6H_{12} cyclo en l'absence de O_2, pour de la lumière rouge et de la lumière bleue; on constate une réaction de chaîne et la formation quantitative de tétraiodoéthylène, selon l'équation :

$$-\frac{d\,[I_2]}{dt} = k^{\lambda}\, L_0 x^{\lambda}\, [I_2]\, \frac{[C_2I_2]}{a_{\lambda} + b_{\lambda}\,[C_2I_2]}$$

Le mécanisme de la réaction semble variable d'un domaine spectral à un autre ; pour la lumière bleue, l'exposant de L_0 est 0,4, pour l'orangé il est entre 0,6 et 0,7, pour le rouge il est 0,8. On a obtenu une constante de vitesse spécifique par une intégration qui est valable pour n'importe quel domaine de longueurs d'ondes pourvu que l'on emploie pour les quatre constantes dépendantes k_λ, x_λ, a_λ et b_λ, la valeur correspondant au domaine étudié. La photolyse du tétraiodoéthylène dans l'hexane par $\lambda = 254\, m\mu$, en l'absence de O_2, a lieu avec apparition d'abord d'une molécule d'iode libre par molécule de tétraiodoéthylène qui disparaît et le rendement quantique est 0,8. A la fin de la photolyse il se produit un composé qu'on n'a pas identifié. On a étudié qualitativement la photolyse du diiodoacétylène dans l'hexane ; elle est compliquée par la formation de polymères. Mme RUMPF-NORDMANN.

Rendement quantique de l'hydrolyse de l'acide monochloracétique ; SMITH R. N., LEIGHTON P. A. et LEIGHTON W. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2299-2301). — On constate que le rendement quantique de l'hydrolyse de CH_2ClCO_2H est beaucoup plus faible que les valeurs établies dans des travaux antérieurs et qu'il varie avec la température, pour $\lambda = 2537$ Å, de 0,31 à 25° à 0,69 à 69°. Le rendement est indépendant de l'intensité lumineuse et de la concentration pour le domaine étudié. Le mécanisme proposé est le suivant :



(1) $CH_2Cl.COOH + h\nu \rightarrow CH_2Cl.COOH^* \qquad \Phi I_a$

(2) $CH_2Cl.COOH^* + M \rightarrow CH_2Cl.COOH + M \qquad k_2$

(3) $CH_2Cl.COOH^* + 2OH_2 \rightarrow CH_2OH.COOH + H_3O^+ + Cl^- \qquad k_3$

ce qui donne après calcul :

$$\Phi = \frac{\Phi I_a}{1 + k_2/k_3}$$

Revue des applications actinométriques de la réaction. Mme RUMPF-NORDMANN.

Hydrolyse de films d'amidon par une radiation infrarouge polarisée ; SIDNEY SEMMENS E. (*Nature*, 1939, **144**, 379-380). — L'auteur montre que l'effet sélectif d'une radiation polarisée sur l'hydrolyse de l'amidon, à la fois dans le grain d'amidon *in vitro* et dans la plante vivante, est confirmé par une action similaire sur des films d'amidon soumis à l'ébullition, ce qui montre que l'effet est de nature physicochimique. L'emploi comme source d'une toile de platine chauffée montre que le résultat est dû principalement à la portion infrarouge du spectre. L. BRÜNINGHAUS.

Rendements quantiques et cinétiques de la production, sensibilisée par la lumière visible et ultraviolette, de sucres réducteurs à partir de saccharose dans des solutions aqueuses de sulfate d'uranyle ; HEIDT L. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **61**, 3223-3229). — On a trouvé qu'il se formait des sucres réducteurs à partir du saccharose quand on illumine des solutions par de la lumière visible ou ultraviolette, le sulfate d'uranyle servant de sensibilisateur. La diminution dans l'activité optique qui accompagne la formation de sucres réducteurs est approximativement équivalente aux estimations de Hartmann-Somogyi des sucres réducteurs calculés comme sucre inverti. Les rendements quantiques ont été calculés en molécules de saccharose décomposées par photon absorbé par le système. La variation de Φ avec la concentration de sucrose est donnée par :

$\Phi = a\,[1 - e^{-g(\text{sacch.})}]$ A 254 $m\mu$, $a = 0{,}3$ et $g = 0{,}6$ lorsque la concentration [sacch.] est exprimée en molécules/litre et les solutions tamponnées par l'acétate. Φ augmente lorsque les solutions ne sont pas tamponnées, mais alors le p_H diminue légèrement à cause des réactions qui ont lieu. Φ est indépendant de l'intensité lumineuse, de la température entre 10 et 35° C, du p_H entre 3 et 6 et de la concentration en sulfate d'uranyle entre 0,0008 et 0,008 m. Discussion de la cinétique de la réaction. On donne les coefficients d'extinction des solutions de sulfate d'uranyle pour des intervalles de 6,1 du log. et pour la région 366 $m\mu$; la réaction suit la loi de Beer et des concentrations de saccharose atteignent jusqu'à 100 fois celles du sulfate d'uranyle. Mme RUMPF-NORDMANN.

Dégradation des structures de cellulose orientées par la lumière ultraviolette polarisée ; MASON C. W. et ROSEVEAR F. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2995-3001). — Les auteurs ont utilisé comme polariseur une pile de glaces (en quartz) et ils ont irradié ainsi par de la lumière ultraviolette polarisée des fibres parallèles de ramie, dans une cuve contenant du sodium métallique de manière à éliminer complètement l'air et l'humidité qui pouvaient provoquer des réactions secondaires modifiant la direction. Avec de la lumière vibrant perpendiculairement aux fibres, la dégradation est plus grande d'environ 25 0/0 que pour de la lumière vibrant dans le même sens que les fibres, l'étalon de mesure étant le « nombre de cuivre » déterminé sur des échantillons de 10 mg. Par analogie avec des composés plus simples, on conclut que la dégradation photochimique des chaînes de cellulose est plus importante si elles sont orientées de manière à ce que l'énergie lumineuse vibre dans la direction suivant laquelle elles sont le plus déformables. Mme RUMPF-NORDMANN.

Photosynthèse des carbohydrates à partir d'acide carbonique ; BALY E. C. C. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 445-464). — Lorsqu'une surface de ONi qui contient O_2Th dans le rapport moléculaire $1\,O_2Th/24ONi$; adsorbé de préféren Cl sur kieselguhr est irradiée en présence de CO_2 hydraté il y a photosynthèse d'un composé organique. Le produit de cette réaction donne la réaction de Molisch : il est instable et se transforme, lentement à la température ordinaire et rapidement à 60°, en un composé stable qui est incolore et peut être hydrolysé par la taka-diastase en un sucre réducteur, probablement du type amidon. Le premier produit de la photosynthèse est voisin de l'amidon mais son existence n'est pas encore bien établie. A. GROSS.

Rendement quantique de synthèse photochimique dans la Chlorella. II ; PETERING H. G., DUGGAR B. M. et DANIELS F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3525-3529). — L'algue étudiée est la *Chlorella pyrenoidosa* ; pour suivre les rendements quantiques de la synthèse photochimique, on a opéré dans diverses conditions en utilisant l'électrode à goutte de mercure pour mesurer rapidement l'oxygène dissous. Les résultats obtenus indiquent qu'à 25°, 0,04 à 0,1 molécule d'oxygène est dégagée par quantum de lumière rouge (6500 Å) absorbé. Ce rendement est plus faible que celui qu'on admet en général. Mme RUMPF-NORDMANN.

Un photocalorimètre. Le rendement quantique des photosynthèses dans les algues ; MAGEE J. L., DE WITT T. W., SMITH E. C. et DANIELS F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3529-3533). — Description d'un microcalorimètre en quartz, muni d'un couple thermoélectrique, capable de mesurer une vitesse de variation de température de l'ordre de 10^{-6} calorie par seconde et permettant l'illumination de la substance qu'il contient. Il est donc utilisable pour mesurer les variations de chaleur qui accompagnent des réactions photochimiques. Il a été employé pour mesurer le rendement ther-

mique de synthèse photochimique par les algues vertes. Environ les 4/5 de la lumière rouge absorbée par les algues vivantes est transformée en chaleur, ce qui donne un rendement quantique d'environ 0,08 mol./quantum absorbé. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude des réactions des leucocyanures de matières colorantes du triphénylméthane. I. Mécanique de la réaction dans l'obscurité qui suit la photolyse du leucocyanure de vert malachite; GERMANN F. E. E. et GIBSON C. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 110-112). — Etudes d'absorption dans le violet et l'ultraviolet des solutions photolysées de leucocyanure de vert malachite dans l'alcool contenant de petites quantités d'eau. On montre que la réaction dans l'obscurité n'a pas pour conséquence de régénérer le leucocyanure comme produit final ; celui-ci n'est pas non plus le leucocarbinol. Le produit final de la réaction dans l'obscurité est une substance incolore, sensible à la lumière avec un maximum d'absorption vers 3500 Å ; il est décomposé par ClH dilué et forme alors une solution verte analogue à celles des sels de vert malachite. Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur les compteurs photoélectriques à photocathode d'iodure cuivreux, remplis de vapeur d'éthanol; ILKOVIC D. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 140-146). — L'auteur établit d'abord les différentes courbes caractéristiques des photocompteurs fonctionnant dans une atmosphère d'alcool à 100 0/0. Il étudie ensuite la répartition spectrale de leur sensibilité et leur sensibilité absolue. Il ressort de cette étude que la présence de la vapeur d'alcool stabilise le fonctionnement et augmente la sensibilité absolue du compteur photoélectrique. Y. MENAGER.

Mécanisme du développement photographique. II. Développement par l'hydroquinone; JAMES T. H. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 42-57). — La vitesse de développement par l'hydroquinone (sans SO_3Na_2 ni O_2) pour le grain moyen de BrAg varie comme la racine carrée de la concentration en hydroquinone et la puissance un de celle en ion hydroxyle, dans l'intervalle de p_H de 8,0 à 8,9. L'addition de quinone augmente la vitesse de développement par action sur la couche double électrique; elle agit aussi sur les centres de développement en réduisant le nombre de grains développés ; les ions bivalents activent aussi le développement ; la réduction agit d'une façon hétérogène à l'intersurface Ag-BrAg. On mesure les vitesses obtenues dans diverses conditions, avec des hydroquinones substituées; P. HENRY.

Sur une variation spontanée de l'image latente photographique; URBACH F. et WOLINSKI A. (*Wien Ber.*, 1938, **147**, 29). — La formation de l'image développable sur la plaque photographique ne se termine pas avec la fin de l'illumination. La stabilisation des produits de la réaction photochimique se fait d'abord très vite ; on peut en suivre la progression par l'étude de la stabilité de l'image latente par rapport à la destruction par la lumière rouge (effet Lüppo-Cramer). L'évolution a lieu en partie pendant l'illumination, mais l'auteur insiste sur le fait qu'il est essentiel de ne pas l'interpréter comme une réaction photochimique. Il étudie le phénomène par variation du temps de pose entre la formation et l'affaiblissement de l'image ; on trouve une assez forte diminution de l'effet d'affaiblissement avec des temps de pose croissants. Cette évolution spontanée de l'image latente n'est pas encore terminée après plus de 20 heures. Mme E. VASSY.

Influence de la pression et du développement sur l'image latente photographique solarisée ; REARDON H. J. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 427-431). — Description de l'appareil. On a construit les courbes caractéristiques des émulsions étudiées pour différentes pressions, en les prolongeant jusque dans la région de solarisation. Quel que soit le mode de développement, l'augmentation de pression diminue sensiblement la densité de l'image (le facteur de réduction est compris entre 13 et 68 0/0). Mme E. VASSY.

Formation de l'image latente aux basses températures; BERG W. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 458-464). — Le présent travail fait suite à celui de Berg et Mendelssohn (*Proc. roy. Soc. A*, 1938, **168**, 168 ; cf. 1939, 163, **C. P.**) ; il a pour but de vérifier la théorie de Gurney et Mott d'après laquelle le mouvement des ions d'argent est nécessaire à la formation de l'image latente. Les résultats expérimentaux confirment la conclusion du travail précédent : les électrons sont capturés par le réseau (ou par les noyaux sensibles) aux températures suffisamment basses. D'autre part, la décroissance de la sensibilité observée entre la température ordinaire et 90° K semble principalement due à la recombinaison des électrons avec les atomes de brome pendant le retour à la température normale. B. VODAR.

Analyse graphique de l'exposition photographique et nouvelle équation théorique de la courbe caractéristique; WEBB J. H. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 314). — Supposant qu'une émulsion photographique est formée de grains de toutes les tailles et possédant tous les degrés de sensibilité possibles, l'auteur construit un diagramme représentant schématiquement cette émulsion ; tenant compte de la distribution de la sensibilité pour une dimension quelconque de grains, il obtient ensuite graphiquement le nombre des grains développables correspondant à cette dimension ; en intégrant la courbe caractéristique et en faisant une hypothèse sur l'équation de la surface représentant cette distribution de la sensibilité, on obtient une relation entre l'exposition et le nombre de grains développables ; cette relation contient une intégrale qui ne peut pas être calculée, mais dont on peut avoir une valeur approchée ; l'auteur a préféré une solution graphique qu'il applique à trois types notablement différents d'émulsions photographiques. Il veut montrer ainsi qu'il n'est pas nécessaire pour obtenir l'équation de la caractéristique, de supposer que tous les grains exigent le même nombre de quanta pour être rendus développables. Mme E. VASSY.

Méthodes et instruments pour la détermination des rapidités photographiques par la mesure des pentes relatives des caractéristiques; TUTTLE C. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 267-277). — La rapidité d'une émulsion photographique, si elle est mesurée en unités *H* et *D*, est définie à partir des courbes caractéristiques ; l'auteur indique d'abord un procédé graphique donnant la mesure de la rapidité à partir de la caractéristique, puis un instrument permettant de faire rapidement cette opération. Désirant éviter la détermination de la caractéristique, l'auteur décrit ensuite une méthode utilisant un coin absorbant, des caches et un photomètre de Mertens. On discute des erreurs et de leur influence, et on indique diverses modifications substituant en particulier la cellule photoélectrique à l'œil pour la mesure des densités. Mme E. VASSY.

La loi de réciprocité en photographie pour les basses températures ; EVANS C. H. et HIRSCHLAFF E. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 164). — Suite des expériences de Webb et Evans publiées il y a un an. Ces auteurs ayant dès ce moment soupçonné une légère cause d'erreur par suite du réchauffement du film pendant les poses de longue durée, Evans et Hirschlaff ont

amélioré le dispositif expérimental et retrouvé les résultats publiés dans l'intervalle par Berg et Mendelssohn : la loi de réciprocité est parfaitement vérifiée à la température de l'air liquide aussi bien pour les faibles que pour les fortes intensités. Mme E. VASSY.

Ecart de la loi de réciprocité en photographie pour les faibles intensités; WEBB J. H. et EVANS C. H. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 225). — Remarque relative à un article précédent sur une question d'antériorité. Mme E. VASSY.

Standardisation de la sensitométrie photographique basée sur la loi d'addition; KREVELD A. VAN (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 327). — L'auteur a étudié la sensibilité spectrale de 26 émulsions courantes et a donné les résultats pour différentes longueurs d'onde sous forme d'énergie (en erg/cm²) nécessaire pour produire une densité de 0,1, dans des conditions déterminées de développement. Au moyen de ces données, en attribuant à chaque couleur du spectre un domaine de longueurs d'onde déterminé, et en utilisant la loi d'addition qui est suffisamment exacte pour ce genre de travail, on peut calculer la sensibilité de l'émulsion pour différentes lumières et différentes couleurs. Les sensibilités (exprimées cette fois en Lux^{-1}-sec^{-1}) aux différentes couleurs varient peu avec la source de lumière. En conclusion l'auteur propose de caractériser les plaques par six nombres : la sensibilité totale pour la lumière du jour, la lumière des lampes pour instantanés et la lumière des lampes à incandescence et les sensibilités au rouge, jaune et vert par rapport au bleu. Mme E. VASSY.

Variations de sensibilité à la surface d'une plaque photographique; PAULSEN O. et REITZ A. W. (*Proc. Indian Acad. Sc.*, 1938, **8**, 504-507). — Une connaissance précise du noircissement en fonction de la longueur d'onde est indispensable dans l'étude de l'état de polarisation des raies Raman; mais ceci suppose que la sensibilité de l'émulsion photographique est constante sur toute la surface de la plaque. L'étude de nombreuses plaques d'une même émulsion a montré aux auteurs qu'il n'en est rien. Des courbes donnant la variation de la sensibilité en fonction de la distance au bord de la plaque montrent que des erreurs de l'ordre de 10 0/0 peuvent se produire. Aussi de sérieuses précautions doivent-elles être prises dans de telles mesures photométriques et, notamment, les auteurs conseillent de découper les plaques 9×12 en $6,5 \times 9$ et d'utiliser par conséquent la partie intérieure de ces plaques 9×12. R. FREYMANN.

Sur la sensibilité d'émulsions photographiques pour électrons de 50 à 100 ékV; MARTON L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 290). — On donne une dizaine de courbes de noircissement de diverses pellicules photographiques. Il en résulterait que pour les faibles noircissements les films à rayons X conviennent le plus; pour les forts noircissements, les films « Process » sont plus recommandables. M. HAÏSSINSKY.

Recherches sur la sensibilisation optique des halogénures d'argent. VII. Sensibilité spectrale et spectre d'absorption des couches sensibles de bromure d'argent; NATANSON S. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 67-74). — On recherche pourquoi la position dans le spectre du maximum de sensibilité d'une émulsion ne coïncide pas avec celle du maximum d'absorption du colorant sensibilisateur. Ayant étudié l'absorption de plusieurs colorants, non plus en solution, mais à l'état adsorbé sur BrAg, l'auteur montre que dans ce cas le maximum d'absorption coïncide parfaitement avec le maximum de sensibilité. On note même un parallélisme frappant des courbes d'absorption et de sensibilité (Texte en anglais.) J. LENOIR.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Elaboration d'une théorie des solutions. II. La signification des grandeurs partielles molaires dans la théorie des solutions; FREDENHAGEN K. et SCHULZE W. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 439-447). — Les auteurs parlent du volume et de l'énergie partiels molaire introduits par Lewis; ils croient que cet auteur attribue à ces quantités une existence réelle, alors qu'elles ne sont proposées que pour une description formelle des propriétés des solutions. Leurs conclusions ne semblent avoir de ce fait aucun intérêt. E. DARMOIS.

Sur la nécessité d'admettre une affinité chimique entre le solvant et le corps dissous; SCARPA O. (*Atti Lincei*, 1939, **29**, 247-253). — L'examen des conditions thermodynamiques de l'équilibre atteint dans les phénomènes de répartition d'une même substance contenue dans des phases liquides en contact conduit à soutenir que, contrairement à ce que l'on admet dans la théorie générale des solutions diluées, il existe une action du solvant sur la substance dissoute. Pour mettre d'accord la règle de la répartition avec la théorie cinétique de la pression osmotique, il semble nécessaire d'admettre que le solvant réagit, dans chaque cas, avec le corps dissous en formant les « solvates » correspondants, c'est-à-dire que le solvant possède une affinité chimique pour le corps dissous. On en déduit qu'une condition nécessaire pour qu'il y ait possibilité de formation de solutions vraies est l'existence d'une affinité entre le solvant et le corps dissous. La considération des équilibres auxquels donnent lieu les réactions de formation « des solvates » permet de déduire une démonstration de la règle de la répartition plus générale et plus satisfaisante que celle donnée jusqu'alors. Dans le cas des solutions colloïdales il est évident qu'une affinité du type ci-dessus indiqué doit exister dans le cas des colloïdes lyophiles. Dans le cas des suspensions, l'affinité du solvant devrait au contraire être attribuée aux molécules ou mieux aux ions adsorbés par les micelles. Le cas de la répartition entre une phase gazeuse et une phase liquide peut être traitée de la même façon que la répartition entre 2 phases liquides en contact. M. MARQUIS.

Le théorème de John-Teller et l'arrangement des molécules d'eau autour des ions paramagnétiques en solution aqueuse; KRISHNAN K. S. (*Nature*, 1939, **143**, 600-601). — Sur la base des preuves magnétiques et autres, l'auteur conclut que les octaèdres formés par les molécules d'eau autour du cathion dans de nombreux sels de fer et de terres rares, sont asymétriques, le degré d'asymétrie étant déterminé par l'état électronique du cathion situé au centre; cet arrangement persiste dans les solutions aqueuses. L. BRÜNINGHAUS.

Diffusion anormale de la quinone en solutions salines; FREUNDLICH H. et KRÜGER D. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 981-988). — L'analyse directe montre que les sels (ClK, SO_4K_2, ClNa) diffusent dans la solution aqueuse d'un second milieu (solution de quinone, acide succinique) d'une façon normale, alors que le corps dissous dans cette seconde solution et primitivement distribué d'une façon uniforme, subit une « diffusion rétrograde devant le sel. Il y a enrichissement de ce second corps dissous au contact des deux solutions si

a solubilité est accrue par le sel (SO_4K_2 et quinone par exemple) et appauvrissement dans le cas contraire NO_3K et quinone). P. HENRY.

Coefficient de dilatation de solutions aqueuses d'urée à 27°,5 calculé d'après les densités à 25 et 30°; GUCKER F. T. Jr. et MOSER C. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 1558-1559). — Les auteurs ont montré que le volume apparent moléculaire des électrolytes dont la densité est connue, est une fonction linéaire de la racine carrée de la molarité ; il s'ensuit que le coefficient de dilatation α d'une solution dont la densité est connue est une fonction de la molarité c et qu'il est exprimé par une équation de la forme :

$$\alpha = \alpha_1 + B_1c + B_3c^2 + B_3c^3 \ldots .$$

Dans le cas de solutions aqueuses d'urée dont on connaît la densité à 30 et 25° C :

$$d_{30} = 0,995673 + 0,015705\ c - 1.082 \times 10^{-4}\ c^2$$
$$d_{25} = 0,997074 + 0,015964\ c - 1,315 \times 10^{-4}\ c^2$$

on trouve pour le coefficient de dilatation l'expression :

$$\alpha_{27.5} = (281.2 + 52,0\ c - 4,71\ c^2) \times 10^{-6}$$

d'où l'on déduit la dilatation moléculaire apparente. Mme RUMPF-NORDMANN.

Densité maxima et compressibilité des solutions salines; MERCKEL J. H. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 465-470). — On étudie quantitativement l'influence des sels dissous : 1° sur la compressibilité ; 2° sur la température de densité maxima de l'eau. Une grande analogie existe entre ces deux propriétés, dans lesquelles les ions ne se classent pas tout à fait qualitativement, dans l'ordre lyotrope. En réalité la lyotropie implique l'existence d'un rapport quantitatif entre les propriétés considérées et les nombres lyotropes. On montre que ce rapport peut être d'une nature différente pour les anions et pour les cathions, par exemple linéaire pour les premiers, du 2e degré pour les seconds. (Texte en allemand.) J. LENOIR.

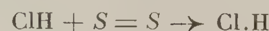
La loi de Raoult et l'équation de Clapeyron pour les substances dont les vapeurs sont polymérisées; SIMONS J. H. et RUSSEL A. S. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43,** 901-907). — Mémoire théorique sur l'application de la loi de Raoult et de l'équation de Clapeyron aux cas de vapeurs formées d'un monomère et de polymères. La loi de Raoult est indépendante de l'état du liquide et ne dépend que du poids moléculaire apparent de la vapeur ; sa forme est simple et s'applique à l'ébullioscopie. Explication de la relation linéaire entre le logarithme de la pression de vapeur et l'inverse de la température absolue, rencontrée pour des substances telles que les acides acétique et fluorhydrique. P. HENRY.

Sur la méthode d'Hildebrand montrant « que les corps peuvent obéir à la loi de Raoult à toutes pressions et températures »; KRITSCHEWSKY I. R. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10,** 885-886). — On montre que, dans sa monograpbie « Solubilité » Hildebrand prend la conclusion (seuls les liquides ayant des valeurs identiques de $\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v$ peuvent former une solution parfaite) comme hypothèse de sa démonstration. (Texte en anglais.) A. GROSS.

La pression osmotique des solutions aqueuses d'acides polyvalents et de leurs sels; KERN W. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184, A,** 197-210). — Mémoire n° 215 de la série Staudinger et ses collaborateurs. L'appareillage a été décrit précédemment (*Ibid.*, 1938, **181 A,** 249). On étudie la pression osmotique de solutions aqueuses d'acides polyacryliques au cours de leur neutralisation progressive par HONa. Des tableaux donnent, pour diverses concentrations initiales en acide, le p_H, la pression osmotique mesurée, la pression osmotique calculée par la formule de vant'Hoff. Le coefficient osmotique décroît très vite quand la concentration en cathion Na augmente. Il se produirait une « inactivation » des cathions analogue à l'effet tampon des neutralisations d'acides monobasiques. On poursuit cette analogie dans la construction de courbes analogues aux diverses courbes de neutralisation. On donne une expression pour ce nouvel effet tampon et des courbes de sa variation avec la concentration initiale. — **La pression osmotique de solutions aqueuses d'acides polyvalents et de leurs sels avec des bases mono et bivalentes;** ID., *Ibid.* 1939, **184, A,** 302-308). — Mesures de pression osmotique d'un acide polyacrylique et de ses sels avec HOLi, HONa, HOK, des bases ammoniées monovalentes et la tétraméthyléthylène diamine. La pression osmotique mesurée s'écarte très vite de la valeur théorique quand la concentration augmente, surtout pour la base bivalente. L'auteur parle d'une inactivation des cathions mono et bivalents par les gros ions de l'acide ». Le parcours des courbes de neutralisation ne se représente paspar une équation de Michaelis pour les cathions bivalents. E. DARMOIS.

Effet osmotique anormal de chaînes moléculaires; KLAGES F., KIRCHER F. et FESSLER J. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52,** 370). — Etude d'anomalies de l'effet osmotique en solution dans le dioxane, l'acide acétique et le bromoforme de dérivés éthylés et méthylés de l'acide gallique, de l'hydroquinone et de la phloroglucine. A. LAVASTE.

Pression partielle de l'acide chlorhydrique au-dessus de ses solutions dans l'éthylèneglycol et dans d'autres solvants à 25°; O'BRIEN S. J., KENNY C. L. et ZWERCHER R. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2504-2507). — On a déterminé la tension de vapeur partielle de ClH au dessus de ses solutions dans l'éthylèneglycol à 25°, pour des concentrations comprises entre 1,33 et 8,78 m, ainsi que pour des solutions dans C_6H_6 et $C_6H_5NO_2$ à 25°. On estime qu'entre ClH et le solvant S, se passent les 2 réactions :



$$ClH + S = S \rightarrow Cl.H$$



$$ClH + S = SH^+ + Cl^-$$

Dans la 1re réaction, S→H-Cl indique la formation d'une liaison hydrogène avec un atome du solvant. Dans la 2e, SH^+ représente le proton solvaté. On donne une méthode permettant de calculer les constantes d'équilibre de ces réactions. On montre la grande importance de la liaison hydrogène et de la nature du corps dissous dans la fixation de la basicité du solvant. Mme RUMPF-NORDMANN.

Tension de vapeur de solutions aqueuses d'acide sulfurique; SHANKMAN S. et GORDON A. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2370-2373). — Détermination, par une méthode statique, de la tension de vapeur de solutions aqueuses de SO_4H_2, à 25° C pour des concentrations comprises entre 2 et 23 m. Les résultats sont en accord avec les mesures de tension de vapeur de Grollman et Fraser et avec celles de Collins jusqu'à 8 m. Ils concordent avec les valeurs obtenues par mesure de f.é.m. jusqu'à 3 m, mais sont en désaccord pour de plus fortes concentrations. On donne les valeurs de l'activité de l'eau et du coefficient d'activité

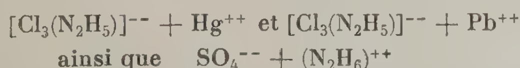
de l'acide pour des valeurs entières de la molarité.
Mme RUMPF-NORDMANN.

La tension de vapeur de solutions saturées en sulfocyanure de potassium et en chlorure, ou bromure, ou iodure de potassium ; DINGEMANS P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 574-581). — Détermination par une méthode statique des tensions de vapeur des solutions saturées de SCNK, SCNK + ClK, SCNK + BrK et SCNK + IK. Ces tensions de vapeur ont été déterminées à partir de 10° et jusqu'au point de fusion de SCNK ou jusqu'aux températures eutectiques des systèmes SCNK + ClK ou (BrK et IK).
(Texte en allemand.) M. MARQUIS.

Tension de vapeur partielle de solutions aqueuses d'éthylamine ; DAILEY B. P. et FELSING W. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2808-2809). — Emploi d'une méthode décrite précédemment (*Ibid.*, 1936, **58**, 1973 ; cf. 1937, 76, **C. P.**). Les auteurs l'ont utilisée pour déterminer la tension de vapeur de solutions aqueuses de $NH_2C_2H_5$, $NH(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$ à 25° entre environ 0,05 et 2,2 *m*. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour $-\Delta F$ correspondant au passage de l'amine en solution 1 *m* à l'amine sous 760 mm. : — 2709 cal./mol. pour $NH_2C_2H_5$. — 2278 cal.)mol. pour $NH(C_2H_5)_2$ et – 1232 cal./mol. pour $N(C_2H_5)_3$; ces valeurs sont respectivement 2905 cal./mol., 1583 cal./mol. et — 103 cal./mol. pour le passage de l'amine liquide à l'amine *m*.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Tensions de vapeur et coefficients d'accommodation de quatre composés non volatils. La tension de vapeur du phosphate de tri-m-crésyl au-dessus de matières plastiques à base de chlorures de polyvinyle ; VERHOEK F. H. et MARSHALL A. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2737-2742). — On a mesuré les tensions de vapeur des phosphates de tri-*m* et tri-*p*-crésyl, du phtalate de bi-butyle et du sebaçate de benzyle au voisinage de 100° par des méthodes dynamique et statique décrites par les auteurs. Les coefficients d'accommodation de ces liquides définis par Langmuir, sont égaux à l'unité. La tension de vapeur d'un plastifiant dans une matière plastique à base de chlorure de polyvinyle et de phosphate de tri-*m*-crésyle contenant au moins 15 0/0 de phosphate semble être égale à la tension de vapeur du plastifiant seul et elle est indépendante de la composition de la matière plastique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Cryoscopie dans le chlorure d'hydrazinium ; CHRÉTIEN A. et NESSIUS A. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 258-275). — Le chlorure d'hydrazinium cristallisé anhydre et fondant nettement à une température relativement basse (92°,6) paraît constituer un solvant cryoscopique intéressant. Sa constante rapportée à l'urée est $k_0 = 50,1$. Le chlorure d'ammonium, le sulfate neutre d'hydrazinium, le chlorhydrate d'hydrazine et le nitrate d'hydrazinium fournissent un abaissement moléculaire très voisin de celui obtenu avec l'urée, ce qui s'explique en admettant soit que l'homoionie empêche la dissociation du sel, soit au contraire que le sel est totalement dissocié et que seuls agissent, Cl^-, SO_4, 2 Cl^- et NO_3. Avec le sulfate d'hydrazine, le chlorure mercurique et le chlorure de plomb, l'abaissement moléculaire est sensiblement le double ; on suppose alors qu'il se forme des sels doubles : $ClN_2H_5 . Cl_2Pb$ et $ClN_2H_5Cl_2Hg$ et que le sulfate d'hydrazine est en réalité un sel neutre $SO_4(N_2H_6)$: on aurait alors par dissociation :



$$[Cl_3(N_2H_5)]^{--} + Hg^{++} \text{ et } [Cl_3(N_2H_5)]^{--} + Pb^{++}$$
$$\text{ainsi que} \quad SO_4^{--} + (N_2H_6)^{++}$$

ce qui expliquerait un abaissement moléculaire double.
H. GUÉRIN.

Détermination des élévations moléculaires du point d'ébullition des solutions de substances minérales et organiques dans l'acide fluorhydrique anhydre ; FREDENHAGEN K. et FREDENHAGEN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **243**, 39-59). — Description d'un appareillage en alliage or-platine destiné à ces déterminations. On a étudié les composés suivants : OH_2, OD_2, SO_4K_2, ClO_4K, C_6H_5OH, les six- di- et tri-phénols, CH_3COCH_3, $CH_3COC_2H_5$, $C_6H_5COCH_3$, $C_6H_5COC_2H_5$, divers éthers-oxydes et quelques autres substances organiques. On a établi les courbes représentant l'élévation moléculaire en fonction de la concentration. Dans le cas du sulfate de potassium, on met en évidence la réaction :



$$SO_4K_2 + 2FH = 2K^+ + SO_3FH + OH_3^+ + 3F^-$$

Avec certains des composés organiques, on observe un effet ébullioscopique monomoléculaire (phénol, pyrocatéchine, etc.), dimoléculaire (résorcine, pyrogallol, etc.), tétramoléculaire (phloroglucine).
A. MORETTE.

Propriétés des solutions concentrées de carbonate de sodium ; ROBERTS L. D. et MANGOLD G. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 1293-1295). — Détermination à 9 températures comprises entre 22°,5 et 98° des densités, viscosités, conductibilités spécifiques et des p_H de solutions aqueuses de CO_3Na_2 de concentrations comprises entre 1 et 6 *n*. L. SAUVE.

Sur la valeur énergétique de la liaison OH-OH HARMS H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 257-270). — Un tableau met en parallèle les moments dipolaires de quelques liquides et leurs solubilités dans l'eau ; il y a une discordance complète entre la marche des μ et celle des solubilités. Certains auteurs (Hildebrand, W. Hückel) en déduisent que le moment polaire ne sert à rien pour prévoir la solubilité. Ces auteurs négligent de tenir compte de la distance des charges qui créent le moment polaire et de celle des deux moments associés. Un calcul simple permet dans ces conditions de retrouver certaines concordances. On distingue d'abord deux sortes d'association dipolaire : 1° avec diminution de μ, cas extrême quadrupôle ou association non polaire ; 2° avec augmentation de μ, cas extrême dipôles bout à bout ou association polaire. Le calcul est alors élémentaire ; en admettant la loi de Coulomb et une constante diélectrique égale à 1, on obtient l'énergie nécessaire pour séparer les deux dipôles ; μ est admis égal à $1,6 . 10^{-18}$ pour OH. Des tableaux donnent, pour diverses valeurs des distances, la valeur de cette énergie. Les nombres obtenus sont un peu plus grands pour l'association polaire, à des distances égales. Ces nombres sont comparés aux énergies d'association mesurées, soit par les chaleurs de mélange, soit par variation de la polarisation d'orientation avec *T*. Les expériences ont d'ailleurs montré que le type d'association est influencé par le changement de solvant, à cause de l'intervention de l'énergie de solvatation. Il en résulte que les deux types correspondent à des énergies sensiblement égales et de l'ordre de 10-14 cal./kg. par mol., d'accord avec l'expérience. On discute l'effet des forces de dispersion ; elles l'emportent pour BrH, ClH, mais sont négligeables pour FH ; l'association de celui-ci est donc d'origine dipolaire. La faible solubilité des subtances à μ nul tient à la structure de l'eau et aux faibles interactions des OH de l'eau avec le liquide non polaire. Les alcools à P. M. faible forment des liaisons OH-OH avec l'eau, d'où leur miscibilité. Les composés comme ICH_3 ont au contraire des forces de dispersion élevées et des énergies de liaison dipolaires très faibles, d'où leur solubilité limitée, etc.
E. DARMOIS.

Recherches diélectriques sur les solutions de

molécules filiformes; SAKURADA I. et LEE S. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 245-256). — Mesures sur des solutions benzéniques de mono- et polychloroprène, mono- et polyvinylacétate, mono- et polystyrolène. Température 20°, longueur d'onde 85 m. On calcule la polarisation moléculaire et le moment dipolaire pour la molécule fondamentale. Le moment est indépendant du dégré de polymérisation ; on en déduit que les assemblages sont plutôt mous et peletonnés. E. DARMOIS.

La solubilité des halogénures mercuriques dans des solutions d'halogénures de potassium. Le caractère des ions complexes d'halogénures mercuriques. Preuve de la polymérisation du chlorure mercurique ; GARRETT A. B. et HOGGE E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2744-2748). — L'auteur a déterminé les solubilités de Br_2Hg et I_2Hg respectivement dans les solutions de BrK et IK ; on a redéterminé la solubilité dans l'eau de Br_2Hg. On a calculé les constantes d'équilibre de formation d'ions complexes à partir d'halogénures mercuriques et on montre qu'il se forme Br_3Hg^-, I_3Hg^- et $I_4Hg^{=}$; la formation d'ions Cl_3Hg^- avait été indiquée dans un travail antérieur et semble avoir lieu en même temps que celle de $(Cl_2Hg)_x$ et $(Cl_2Hg)_xCl^-$. On attribue la solubilité anormale de Cl_2Hg dans des solutions peu concentrées de Cl^- à une polymérisation de Cl_2Hg, l'ion principal formé semblant être Cl_3Hg^-. On a calculé les constantes d'équilibres et ΔF^0_{298} pour divers ions ; elles sont en accord entre elles et avec d'autres résultats connus ; l'énergie libre de formation de Cl_3Hg^- est $\Delta F^0_{298} = -1700$ cal., Br_3Hg^- $\Delta F^0_{298} = -365$ cal., I_3Hg^- $\Delta F^0_{298} = +430$ cal., $I_4Hg^{=}$ $\Delta F^0_{294} = -2100$ cal.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Solubilités des sels de sodium et de potassium des nitrophénols et des acides voisins; DERMER O. C. et DERMER V. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3302-3303). — Détermination de la solubilité à 30° C des sels de K^+ et Na^+ des anions suivants : chloro-2-nitro-3-*p*-xylène sulfonate, méthylpicrate, chloropicrate, styphnate, flavianate, picrate, nitranilate, picrolanate, dipicrylamide, diliturate. Les réactifs les plus sensibles sont la dipicrylamine et l'acide diliturique. L'introduction de groupements additionnels dans les molécules telles que l'acide picrique, l'acide diliturique, l'acide chloro-2-nitro-3-toluène-disulfonique-5 diminuent leur sensibilité au lieu de l'augmenter.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Solubilité de sels dans des mélanges dioxane-eau; DAVIS T. W., RICCI J. E. et SAUTER C. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3274-3284). — Détermination à 25° des solubilités de CH_3CO_2Ag, SO_4Ag_2 et $(IO_3)_2Ba$ dans une série de mélanges dioxane-eau, allant de 0 à 100 0/0 de dioxane et dont les constantes diélectriques varient de 2,1 à 78,55. On a étudié l'effet de solvant de solutions de NO_3K, $(NO_3)_2Ba$, Cl_2Mg et BrO_3K sur $(IO_3)_2Ba$ en solution dans l'eau. On a étudié également les effets de solvant de NO_3K, NO_3Na et ClO_3K sur CH_3CO_2Ag dans des solutions contenant 10 0/0 de dioxane et l'effet de ClO_3K sur CH_3CO_2Ag dans un mélange contenant 20 0/0 de dioxane ; on a calculé les paramètres *a* de Debye-Hückel correspondants. L'équation de Born, même si l'on apporte la correction des effets interioniques ne rend pas compte des résultats obtenus pour les solubilités lorsque le pourcentage de dioxane augmente et laisse prévoir des valeurs des solubilités plus faibles que celles qui ont été observées. Les différences augmentent dans les milieux contenant plus de dioxane et il y a même désaccord d'ordre de grandeur entre les valeurs prévues et les valeurs trouvées dans les solvants contenant plus de 50 0/0 de dioxane en poids. Le désaccord n'est pas influencé de façon appréciable en substituant aux concentrations en volume les fractions moléculaires, ce qui montre bien que ce facteur est d'une importance réduite pour l'application de l'équation de Born. On discute des modifications qu'il faudrait apporter à l'équation de Born pour qu'elle s'applique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude des sulfonates. VI. Effet de chlorure de sodium sur la solubilité des alkylsulfonates de sodium. Solubilité à 50° C des alkylsulfonates de calcium dans lss solutions aqueuses des sels correspondants de sodium; TARTAR H. V. et CADLE R. D. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1173-1179). — Les additions de ClNa font décroître la solubilité à 50° C des dodécyl et tétradécylsulfonates de Na, elles abaissent la concentration et la température de formation des micelles. Détermination des solubilités à 50° C et des conditions de formation de la micelle, de solutions de dodécylsulfonate, dodécylsulfonate et laurate de Ca, en présence de sels correspondants de Na.
P. HENRY.

L'emploi du radio-cobalt pour la détermination de la solubilité de ses sels trivalents avec l'α-nitroso-β-naphtol et le β-nitroso-α-naphtol ; CACCIAPUOTI B. N. et FERLA F. (*Ann. Chim. app.*, 1939, **29**, 166-169). — Grâce à l'emploi de Co radioactif, les solubilités des complexes que Co^{+++} forme avec l'α-nitroso-β-naphtol et avec le β-nitroso-α-naphtol ont été déterminées et trouvées respectivement égales à 1,5 mg. et 0,17 mg. par litre. M. MARQUIS.

Le cobalt radioactif employé comme indicateur pour la détermination de la solubilité de $(HO)_3Co$; CACCIAPUOTI B. N. et FERLA F. (*Atti Lincei*, 1938, **28**, 385-388).

La tension superficielle des solutions équimoléculaires ; SALCEANU C. et MC CORMICK H. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1939, **3**, 416-418). — Déterminations de la tension superficielle de solutions d'électrolytes et de non électrolytes par utilisation du procédé décrit antérieurement par les auteurs (*C. R.*, 1939, **208**, 1978).
G. VIEL.

Tension superficielle de quelques solutions diluées; FISHER W. C. et MACKAY C. A. (*Canadian J. Research*, 1938, **16**, 207-214). — La tension superficielle de la solution a été mesurée en déterminant la pression d'air juste suffisante pour empêcher un liquide témoin de monter dans un tube capillaire; ainsi la surface étudiée n'est aucunement troublée durant toute la période d'observation, ce qui permet d'étudier les variations de la tension superficielle avec le temps. Les mesures ont porté sur l'acétate de méthyle, l'oléate de sodium, l'acide laurique au-dessus de son point de fusion et en solution aqueuse, et l'acide butyrique en solution aqueuse. Des courbes établissent l'allure de la décroissance de la tension superficielle en fonction de l'âge de la surface. Les résultats expérimentaux sont comparables aux résultats théoriques fournis par une relation récemment établie. Il semble que ces résultats apportent une certaire vérification à l'hypothèse de Milner, qui rattache les variations de la tension superficielle à une diffusion du soluté et à l'établissement d'un équilibre.
Y. MENAGER.

Propriétés humidifiantes et dispersantes des solutions aqueuses. Mélanges de carbonate de sodium avec les acides n-caproïque, n-caprylique, n-caprique, laurique, myristique et palmitique ; CUPPLES H. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 1307-1308). — Les tensions superficielles et les coefficients de dispersion de ces solutions portés en fonction du rapport moléculaire acide gras carbonate alcalin donnent des courbes de formes similaires. Les positions relatives de ces courbes correspondent approximativement avec l'ordre croissant des poids moléculaires des acides gras. Les mélanges d'oléates possèdent

des propriétés exceptionnelles qui expliquent leur excellence en tant que détergents. L. SAUVE.

Recherches physico-chimiques sur les surfaces des liquides; DUBRISAY R. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 273-279). — La formule de Gibbs fondée surtout sur des considérations thermodynamiques n'est confirmée expérimentalement que d'une manière approximative, ce qui a pu faire mettre en doute sa validité. Selon l'auteur cette formule a une signification certaine au moins qualitative. Des recherches que l'auteur a poursuivies sur la tension superficielle de solutions de laurates de sodium et de triéthanolamine comparées avec celles d'autres auteurs dans différentes solutions, il conclut qu'il faut rattacher l'abaissement de la tension superficielle à la constitution des corps dissous et que spécialement les plus tensioactifs négativement sont des composés macro-moléculaires ; il suggère même que c'est pour autant que ces unités matérielles dissoutes empêchent l'activite des forces électrostatiques des unités matérielles des solvants. G. MALFITANO.

Recherches sur l'adsorption en solution métallique ; CONVERS L. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 175-189). — La tension superficielle de Hg pur et de ses amalgames alcalins et alcalino-terreux très dilués a été mesurée dans l'air et dans le vide par la méthode du poids des gouttes. La quantité de métal la plus faible qui, dissoute dans Hg, produit sur la tension superficielle une action mesurable, a été trouvé égale en moyenne à 1 atome de métal pour 10 millions d'atomes de Hg. A cette concentration, la moyenne des tensions est inférieure de 16 dynes environ à la tension maxima de Hg pur. La valeur-limite vers laquelle tend la tension superficielle quand la concentration tend vers 0 semble être 432. Y. MENAGER.

Nouvelle méthode pour la détermination de la viscosité des liquides ; SALCEANU C. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1939, **3**, 414-421). — Les liquides dont on veut comparer la viscosité sont aspirés dans un tube capillaire pendant le même temps. On mesure la distance l parcourue. L'application de la formule de Poiseuille donne $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{l_2^2}{l_1^2}$ et on obtient ainsi la viscosité relative. Dans l'appareil décrit, l'aspiration est provoquée par la chute d'un piston dans un tube de longueur convenable. Les valeurs obtenues pour quelques corps par l'utilisation de ce dispositif s'écartent peu des valeurs admises. G. VIEL.

Sur la viscosité des solutions diluées d'acide o-nitrobenzoïque; BANCHETTI A. (*Ann. Chim. app.*, 1939, **29**, 88-90). — Un nouvel examen des valeurs obtenues pour les viscosités des solutions d'acide *o*-nitrobenzoïque montre que dans le champ des plus grandes dilutions, on peut appliquer la formule établie pour les électrolytes forts avec une bonne concordance entre la valeur théorique et la valeur expérimentale du coefficient A. M. MARQUIS.

Viscosité et densité des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 35° C; SRINIVASAN M. K. et PRASAD B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 374). — Ces grandeurs ont été mesurées pour une série de concentrations (entre une solution 0,005 molaire et l'acide pur). La courbe donnant η en fonction de la concentration présente un minimum à 95 0/0 en poids d'acide et un maximum à 86 0/0. Les plus grands écarts par rapport à une loi linéaire ont lieu à 60, 83 et 97 0/0. Si à la place de η on porte la fonction φ d'Irany (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2106 ; cf. *J. Phys.*, **10**, 27 **D**.) les écarts les plus grands correspondent aux compositions $SO_4H_2, 2\,OH_2$ et $12\,SO_4H_2, OH_2$. La viscosité des solutions diluées (0,005 à 0,040 molaires) obéit à la formule de Jones et Dole (*J. amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2950 ; cf. *J. Phys.*, **1**, 424 **D**.) ; la valeur expérimentale du coefficient A de cette formule est 0,018 alors que l'équation de Falkenhagen-Vernon donne 0,0081. La densité croît linéairement avec la concentration jusqu'à la solution 0,0757 molaire ; à 99,2 0/0 en poids d'acide la courbe passe par un maximum. B. VODAR.

Les électrolytes et la viscosité de solutions de pectine ; KORTSCHAK H. P. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2313-2317). — On a déterminé la viscosité de sols de pectine après addition de divers électrolytes : HONa, $(HO)_2Ca$, HOK, HONa + ClNa, ClH, Cl_2Ca, ClO_4K, acide aconitique, ClK, ClNa, ClLi, NO_3Na + acide citrique, acide citrique. On constate trois effets séparés lorsque la concentration de l'électrolyte augmente : (*a*) augmentation de viscosité pour de faibles concentrations d'électrolyte lorsque celui-ci est une substance alcaline ; ce phénomène est dû à la formation de sel de pectine plus fortement ionisé que la pectine acide elle-même. (*b*) une diminution de la viscosité qui passe par un minimum, une augmentation de la concentration de l'électrolyte n'ayant pas d'effet apparent sur la pectine. On suppose qu'il se forme alors des sels de pectine qui ne sont pas chargés pratiquement, ni dissociés et provoquent une déshydratation et par suite une diminution de la viscosité. (*c*) Une augmentation de viscosité pour la concentration de sel, due à l'interaction de l'électrolyte ajouté et de l'eau ; une augmentation plus grande encore que celle-ci étant due, en partie au moins, à une augmentation de concentration de la pectine par rapport à l'eau seule. On ne constate pas d'augmentation de viscosité qui puisse être attribuée à un renversement de charge par addition d'un excès d'électrolyte. Les viscosités de solutions de pectine et d'électrolytes véritablement solubles varient de la même façon lorsqu'on augmente la concentration de l'électrolyte. Mme RUMPF-NORMANN.

La viscosité des solutions de gaz sulfureux dans les liquides organiques ; CUPP S. B. et ROGERS H. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3353-3354). — Mesure des viscosités et des densités de solutions de SO_2 dans le bromure de propyle n, le bromure d'isopropyle, le bromure de butyle n à 25°. On a observé dans chaque cas une dilatation lors du mélange. Ces résultats confirment le fait d'après lequel lorsque les liquides se dilatent par mélange, la fluidité de la solution est plus grande que la fluidité calculée d'après les fluidités des liquides purs. Mme RUMPF-NORMANN.

Relations de viscosité pour les solutions aqueuses d'oléate de sodium et de divers phénols ; MOORE R. G. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2990-2995). — L'auteur a utilisé de l'oléate soigneusement purifié pour rechercher les maxima de viscosité de systèmes oléate de sodium-phénol-eau ; les phénols employés sont : le phénol, le *p*-crésol, le gaïacol, le crésol, le catéchol, le résorcinol, l'alcool *p*-hydroxybenzylique, l'alcool vanillylique, l'*o*-bromo-phénol, la vanilline et l'aldéhyde *p*-hydroxybenzylique. Tous les phénols ne provoquent pas de maxima ; l'influence du *p*-crésol, du gaïacol et du crésol est du même ordre que celle du phénol, mais pour le catéchol, le résorcinol et l'*o*-bromophénol, les maxima sont à peine marqués et inexistants pour les basses concentrations d'oléates de sodium. Aucune augmentation de viscosité des solutions d'oléate de sodium ne se manifeste pour les autres phénol étudiés. Il ne semble pas, à la suite de cette étude, qu'il faille retenir l'observation de Weichherz et Saechtling suivant laquelle la formation de savons acides, qui dans les solutions plus diluées est précédée par le phénomène de la viscosité maxi-

mum, est une cause secondaire de l'existence de ce maximum. Mme RUMPF-NORDMANN.

Recherches sur la viscosité des solutions aqueuses d'électrolytes forts. IV. Sur la mise en évidence par viscosimétrie de molécules d'ordre supérieur en solution aqueuse; TOLLERT H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184**, 150-158). — On utilise des mesures de viscosité en solutions mixtes de sels en employant le principe indiqué par P. Job (1928). Aucune combinaison n'est décelée dans le système $ClNa + ClK$; avec $ClK + Cl_2Mg$, on met en évidence la combinaison 1 : 1 ; avec $SO_4(NH_4)_2 + SO_4Zn$ la combinaison 1 ; 2. Ces résultats sont d'accord avec ceux obtenus par Spacu et Popper (1934) par réfractométrie. — **V. Emploi de la viscosité des nitrates des terres cériques pour la détermination de la basicité;** ID. (*Ibid.*, 1939, **184 A**, 165-178). — Sont employés les nitrates de La, Ce, Pr, Nd, Sm ainsi que le sulfate de Ce^{IV} ; on étudie à 20°, avec le viscosimètre de Ubbelohde, la viscosité de solutions de sels purs ou mélangés de l'acide correspondant. On donne les tables des viscosités cinématiques et dynamiques ; et les courbes en fonction de la concentration entre 0,004 et 1,5 *n*. Dans les mélanges acides, la viscosité spécifique est abaissée par la présence de l'acide, ce qui s'explique en admettant que celui-ci réduit l'hydrolyse du sel. L'auteur a introduit auparavant la notion de viscosité ionique spécifique ; il l'utilise pour calculer celle de l'ion métal, d'une part, à partir du sel pur, d'autre part, à partir du mélange ; on peut ainsi obtenir la variation de l'hydrolyse. Cette hydrolyse est d'autre part une mesure de la basicité des solutions ; celle-ci intervient aussi dans les mesures de potentiel de réduction de Noddack (1937). La comparaison des potentiels et des variations des viscosités montre un parallélisme convenable depuis La jusqu'à Sm. E. DARMOIS.

Phénomène d'adsorption entre phases liquides. Etude analytique des courbes enregistrées ; MÉRIGOUX R. et AUBRY M. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 221-223). — On a établi les courbes de variation des tensions interfaciales liquide-liquide en fonction du temps par la méthode d'enregistrement automatique de Trillat. On a étudié les interfaces : eau-huile de vaseline activée par l'acide oléique et eau-Cl_4C activé par l'acide oléique. L'analyse des courbes conduit à formuler des hypothèses sur la vitesse de fixation des molécules polaires et à exprimer le phénomène par une relation différentielle dont l'intégration permet de retrouver les différentes familles de courbes expérimentales et de faire un certain nombre d'observations analytiques pratiques. Y. MÉNAGER.

Influence de certains hydrates de carbone sur la tension interfaciale entre l'eau et le cyclohexane ; MATTHEWS J. B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1113-1122). — Les mesures sont faites à l'aide de l'appareil de Dredrick et Hanson légèrement modifié (*J. phys. Chem.*, 1933, **37**, 1215 ; cf. 1934, 235 **C. P.**) ; on mesure le volume d'une goutte de solution qui tombe dans du cyclohexane pur. Des précautions sont prises pour réaliser à la fin de la formation de la goutte une vitesse d'écoulement qui donne des résultats bien reproductibles. La tension interfaciale eau-cyclohexane est à 25,50°, 28 ±0,02 dynes par cm. Pour les solutions employées, la précision de la mesure est 0,05 dyne par cm. Le cyclohexane est spectroscopiquement pur ; on dissout dans l'eau les substances suivantes : dextrose, sucrose, lactose, amidon, glycogène, inuline, pectines diverses, gomme arabique. Dans tous les cas étudiés, le vieillissement de la surface est très rapide. On construit les courbes de l'abaissement de tension en fonction de la concentration. La forme de ces courbes dépend de la nature du film formé à l'interface. Le dextrose, le lactose, le sucrose, la gomme arabique forment des films gazeux ; la dextrine donne un film condensé aux fortes concentrations, le glycogène un film intermédiaire approchant de l'état gazeux, les pectines (de citron et de pomme) une courbe tendant vers une limite. Enfin l'amidon donne une courbe avec maximum de l'écart de tension ; on ne peut en tirer aucune indication sur l'orientation des molécules dans le film. En utilisant la théorie de Dole (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 904 ; cf. 1938, 248 **C. P.**), on peut calculer les énergies d'absorption caractérisant certains types de structures. E. DARMOIS.

Viscosité des systèmes liquides binaires non idéaux ; SRINIVASAN (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 305-307). — La formule proposée est la suivante :

$$\eta^{1/3} = \frac{\rho_o}{100}\left(\eta_1^{1/3}\, v_1 + \eta_2^{1/3}\, v_2\right)\left(\frac{\rho_o}{\rho_c}\right)^m$$

$\eta, \eta_1, \eta_2 =$ viscosités du mélange et des composants purs
$v_1, v_2 =$ volumes des composants purs dans 100 g. de mélange.
$\rho_o =$ densité observée du mélange.
$\rho_c =$ densité calculée d'après la formule $\dfrac{100}{v_1 + v_2}$
$m =$ constante.

M. GRANDPERRIN.

La viscosité dans quelques systèmes liquides binaires; BIRD L. H. et DALY E. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 588-592). — Préparation de quelques échantillons très purs de tétraline, de cis-décaline et de trans-décaline et tableau des principales propriétés physiques de ces substances. Des mesures de la viscosité ont été faites sur des systèmes binaires de ces liquides et ont conduit à une équation analogue à celle de Mac Leod. B. VODAR.

Quelques propriétés du système dioxane-éthanol ; HOPKINS R. N., VERGER E. S. et LYNCH C. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2460-2461). — Détermination de la densité, de l'indice de réfraction et de la viscosité pour des mélanges dioxane-éthanol de 5 en 5 0/0 à 25°. La courbe de viscosité passe en apparence par un minimum au voisinage de 50 0/0. On a déterminé les P. Eb. et le diagramme point d'ébullition-composition pour le système dioxane-éthanol ; pour 9,3 0/0 de dioxane, le P. Eb. est minimum et égal à 78,13°. Mme RUMPF-NORDMANN.

Systèmes liquides binaires. I. Equilibre vapeur-liquide dans le système tétrachlorure de carbone-acétate d'éthyle ; SCHUTZ P. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2691-2693). — L'étude du système $CCl_4.CH_3CO_2C_2H_5$ à 685 mm. révèle l'existence d'un azéotrope à Eb. : 71,56° C pour une teneur de 58,2 0/0 environ de CCl_4 dans la vapeur. Mesure de l'indice de réfraction des mélanges liquides. Il est à remarquer que la vitesse de variation de la composition de l'azéotrope avec la pression diminue lorsque la pression diminue ; ce comportement est exactement l'inverse de celui que l'on observe généralement.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Relations pression-volume-température dans les solutions. III. Quelques propriétés thermodynamiques de mélanges d'aniline et de nitrobenzène; GIBSON R. E. et LOEFFLER O. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2877-2884). — Détermination des volumes spécifiques à 25° C, des dilatations thermiques de 10 en 10° entre 25 et 85° et des compressibilités pour diverses pressions jusqu'à 1000 bars et à 25, 45, 65 et 85° pour 6 solutions de $C_6H_5NH_2$ dans $C_6H_5NO_2$ correspondant à toute l'échelle de concentrations. On donne les

équations permettant de condenser les résultats obtenus pour les volumes, les dilatations et les compressibilités. On a pu en utilisant ces résultats calculer les quantités $(\delta P \cdot \delta T)_V$ et $(\delta E / \delta V)_T$ et les variations de volume correspondant au mélange des solutions ; on a étudié la variation de ces quantités quand la température varie à volume constant. Les auteurs font l'hypothèse d'une corrélation entre l'effet de température et l'effet du mélange sur la distribution moléculaire dans les liquides d'une part et sur les pressions internes et les variations de volume d'autre part. Les tensions d'attraction des solutions ont été calculées pour les liquides purs et sont données par la formule $P_A = a' / V^{2,737}$; on propose une équation qui donne la constante a' pour les solutions en fonction de la concentration d'après les valeurs de a' pour les solvants purs. Bien que les variations de volume par mélange soient bien représentées comme des fonctions des fractions de volume ordinaires des composants par des équations du type classique, les auteurs ont également examiné quelques autres équations possibles donnant ces variations en fonction des propriétés significatives des solutions des fractions y_1 et y_2 ; on montre l'intérêt de ces équations.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Solubilité et gonflement des hauts polymères ; BRÖNSTED J. N. et VOLQVARTZ K. (*Trans. Faraday Soc.*, **35**, 576-579). — Etude de l'équilibre des systèmes binaires polystyrène + divers esters-sels de l'acide laurique : l'une des phases est un mélange gonflé et l'autre un milieu pur (ester-sel). L'entropie de gonflement est négative.

B. VODAR.

Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Inversion des densités ; MONDAIN-MONVAL P. et QUIQUEREZ J. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 240-252). — La probité du phénomène de l'inversion des couches conjuguées est très grande lorsque l'on choisit un couple de liquides, à point critique élevé et dont les constituants sont faiblement miscible et de densités très voisines. Ce phénomène est très général dans le cas des mélanges ternaires ainsi que les auteurs le montrent, en l'étudiant sur une quinzaine de systèmes.

H. GUÉRIN.

ÉLECTROCHIMIE

Les polyarsénophosphates de sodium et la conductivité spécifique de leurs solutions aqueuses ; BOMBELLI A. A. (*An. Assoc. Quim. Arg.*, 1939, **27**, 90-92). — A la concentration de 1 g. pour 100 cm³ et à la température de 25° C. les solutions aqueuses des mélanges fondus de métaphosphate de sodium et de pyroarséniate de sodium anhydres possèdent une conductivité plus forte que les solutions des mêmes mélanges non fondus. Etant donnée la précision élevée des mesures de R (à 0,1 ω près), les valeurs ΔR et ΔK peuvent être expliquées par la formation de nouveaux ions, provenant de la dissociation de molécules nouvelles formées au cours de la fusion. Ces nouveaux ions possèdent une certaine stabilité en solution aqueuse à 25° C.

G. LAPLACE.

Conductibilité électrique de solutions contenant de l'hydroxyde de zinc et de l'hydroxyde de sodium ; MEHTA S. M. et KABADI M. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 223-229). — Mesure des conductibilités électriques de différentes solutions contenant OZn et ONa_2 en différentes proportions ; le zincate de sodium existe en solutions concentrées et est hydrolysé dans les solutions diluées ; l'hydroxyde de zinc libéré par hydrolyse est à l'état colloïdal, lorsqu'on atteint la dilution critique il se sépare sous forme cristalline ou amorphe.

M. GRANDPERRIN.

Conductivité électrique des sels monovalents dans l'acétone ; DIPPY J. F. J., JENKINS H. O. et PAGE J. E. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1386-1391). — Les mesures ont été faites sur sept sels (IK, NO_3Ag, INa, BrLi, INH_4, salycilate de Na, salycilate de K). Les courbes de Λ en fonction de $\sqrt{C}$ pour INa et IK sont en bon accord avec les prévisions de Onsager (*Physical. Z.*, 1927, **28**, 271) pour les faibles concentrations, les valeurs de Λ_0 ont été déduites par extrapolation. Avec les salycilates de Na et K on obtient des courbes différentes. Dans leur ensemble les résultats sont en accord avec la courbe générale de conductivité dont la forme est déterminée par des considérations d'attraction interionique et d'association d'ions. Les résultats des sels moins fortement dissociés montrent que la loi d'action de masse est largement responsable de la formation de doublets d'ions.

A. GROSS.

Propriétés des solutions électrolytiques. XXI. La conductance du picrate de tributylammonium dans le chlorure d'éthylène à 25° ; MEAD D. J., FUOSS R. M. et KRAUS C. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3257-3259). — Détermination à 25° C de conductance de solutions de picrate de tributylammonium dans le chlorure d'éthylène entre $1{,}8 \times 10^{-4}\,N$ et 0,5 N. On trouve $2{,}10 \times 10^{-8}$ pour la constante de dissociation du picrate étudié, ce qui donne 2,4 Å pour le paramètre a (dimension effective de l'ion).

Mme RUMPF-NORDMANN.

Les conditions de dissociation de l'acide fluorhydrique ; ROTH W. A. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 371).

A. LAVASTE.

Solubilité du monohydrate de l'iodate de baryum dans des solutions d'électrolytes uni-univalents à 25° et calcul de la constante de dissociation de l'acide iodique d'après les données de solubilité ; NAIDICH S. et RICCI J. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3268-3273). — Détermination de la solubilité à 25° de $(IO_3)_2Ba \cdot OH_2$, dans des solutions aqueuses de ClK, ClH, NO_3H et NO_3H et examen des résultats d'après la théorie de Debye-Hückel. On utilise les résultats pour évaluer la constante d'ionisation de l'acide iodique en faisant l'hypothèse que le coefficient d'activité moyen de l'iodate de baryum reste la même soit dans la solution de l'acide, soit dans la solution du sel de potassium du même anion, pour une même force ionique totale. On fait quelques corrections dues au fait qu'il peut exister des ions IO_3Ba^+ dans la solution ; leur effet cependant est négligeable. On a trouvé la valeur 0,163 pour la constante thermodynamique K_a de l'acide iodique, ce qui est en accord avec la meilleure valeur 0,1686 obtenue à partir des mesures de conductibilité.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Propriétés des électrolytes dans des mélanges d'eau et de solvants organiques. II. Constante d'ionisation de l'eau dans des mélanges contenant 20, 45 et 70 0/0 de dioxane ; HARNED H. S. et FALLON L. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2374-2377). — Etude de pile du type H_2/HONa (m_1), ClNa (m_2), dioxane (x), OH_2 (y)/ClAg-Ag ; on en déduit la constante d'ionisation de OH_2 et on l'a déterminée de 5 en 5° de 0 à 50° C pour des mélanges contenant 20, 45 et 70 0/0 de dioxane. On a évalué aussi les variations de chaleur interne et de capacité calorifique pour l'ionisation. L'incertitude dans la détermination de la constante d'ionisation augmente avec la teneur en dioxane. Ce phénomène est dû à la variation de solubilité relative de ClAg et HONa et l'on

n'y peut remédier tant qu'on emploie des électrodes ClAg-Ag. Sans doute serait-il préférable d'employer des électrodes BrAg-Ag ou IAg-Ag, mais on ne connaît pas leurs potentiels étalons dans ces milieux. — **III. Constante d'ionisation de l'acide acétique dans un mélange eau-dioxane à 70 0/0 de dioxane;** Id., *Ibid.*, p. 2377-2379). — Etude de piles du type : H_2/CH_3CO_2H (m_1), CH_3CO_2Na (m_2), ClNa (m_3), dioxane (x), OH_2 (y)/ClAg-Ag. On a pu ainsi déterminer la constante d'ionisation de l'acide acétique entre 5 et 45° C dans un solvant contenant 82 0/0 (en poids) de dioxane, solvant de constante diélectrique 9,3 à 25°. La principale cause d'erreur dans ces mesures est l'incertitude dans la détermination du potentiel étalon, E_0. Les résultats indiquent un maximum de la constante d'ionisation à 15°. On voit aussi que log K ne varie pas régulièrement avec l'inverse de la constante diélectrique. D'autre part si l'on porte log K en fonction de la fraction moléculaire de dioxane on obtient à une température donnée une courbe presque linéaire. On en déduit des équations numériques exprimant cette relation linéaire et on donne un tableau des écarts qui permet d'évaluer K dans tous les solvants contenant de 0 à 82 0/0 de dioxane, de 5 en 5° entre 0 et 50°.

Mme RUMPF-NORDMANN.

La seconde constante d'ionisation de l'acide oxalique de 0 à 50°; Harned H. S. et Fallon L. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3111-3113). — Mesure de la f. é. m. de piles sans liquide de jonction du type : H_2/C_2O_4NaH (xm_1), $C_2O_4Na_2$ (xm_2), ClNa (xm_3)/ClAg-Ag de 5 en 5° entre 0 et 50° C ; on en déduit la seconde constante d'ionisation K_2 de l'acide oxalique. L'équation suivante :

$$\log k_2 = 5,771 - 0,000816\, t - 6 \times 10^{-5}\, t^2$$

exprime les valeurs trouvées à $\pm$ 0,001. On donne un tableau de chaleur interne et capacité calorifique de la réaction d'ionisation de 5 en 5° entre 0 et 50°.

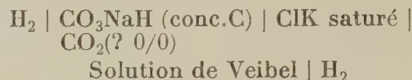
Mme RUMPF-NORDMANN.

Constantes thermodynamiques de dissociation de l'acide oxalique; Parton H. N. et Gibbons R. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 542-545). — Détermination de cette constante en solution aqueuse à l'aide de cuve sans jonction liquide. Résultat en accord satisfaisant avec ceux des autres expérimentateurs.

B. VODAR.

Constantes thermodynamiques de dissociation de l'acide oxalique dans l'eau et dans des mélanges d'eau et d'alcool méthylique; Parton H. N. et Nicholson J. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 546-550). — Détermination de la première constante de dissociation K_1 de l'acide oxalique dans l'eau à 25, 30 et 35° C : la valeur trouvée à 25° est 0,046 ; elle est considérée comme plus exacte que le nombre de Parton et Gibbons, parce qu'elle a été obtenue à partir de solutions plus diluées. Détermination des deux constantes de dissociation dans des mélanges d'eau et d'alcool méthylique (à 10 et à 20 0/0 d'alcool) ; comparaison des résultats avec la théorie. B. VODAR.

La première constante de dissociation de l'acide carbonique; Kauko Y. et Elo H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184 A**, 211-230). — La constante en question a été mesurée par divers auteurs en Europe et en Amérique, à l'aide de la conductibilité et de l'électrométrie. Les résultats sont loin d'être concordants ; en moyenne, en Europe, on trouve $3,5.10^{-7}$ et en Amérique $4,5.10^{-7}$. Les auteurs cherchent les raisons de ces désaccords et discutent les expériences antérieures ; on trouve des différences dans les potentiels de référence et surtout dans la façon d'évaluer le potentiel de diffusion. Les auteurs emploient, d'après Kauko et Airola (*Ibid.*, 1937, **178 A**, 437 ; cf. 1937, 281 **C. P.**) comme solution de référence, une solution de bicarbonate saturée de CO_2 pur ; ils calculent le potentiel de diffusion par une formule empirique d'Airola. Carlberg a d'autre part effectué des mesures très présises de potentiels de la pile suivante :


H_2 | CO_3NaH (conc.C) | ClK saturé | CO_2(? 0/0)
Solution de Veibel | H_2

On donne les résultats de ces mesures à 0°, 12,5°, 18°, 25° et on les calcule à l'aide du procédé des auteurs. Finalement les mesures potentiométriques et conductométriques effectuées en Europe peuvent être considérées comme d'accord sur les chiffres suivants :

t°C.......	0	12,5	18	25
k.10⁷.....	2,3	2,9	3,1	3,5

$$k = \frac{a_H . a_{CO_3H}}{[CO_2][CO_3H_2[}$$

Les mesures effectuées en Amérique (Mac Innes, Shedlovsky, etc.) sont toujours en désaccord sans qu'il soit possible de dire pourquoi. E. DARMOIS.

Constantes de dissociation de quelques acides organiques à partir de mesures de solubilité; Bhagwat W. J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 235-238). — Détermination des constantes de dissociation des acides monochloro- et trichloro-acétiques, aminobenzoïque et propionique. M. GRANDPERRIN.

Propriétés diélectriques et constantes d'ionisation des amino-acides; Carr W. et Shutt W. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1139, **35**, 579-592). — Description d'un appareil muni de quelques perfectionnements pour la mesure des constantes diélectriques par la méthode de Fürth. Mesure des constantes diélectriques de quelques acides aliphatiques aminocarboxyliques (pour divers p_H s'étendant de part et d'autre des points isoélectriques) : calcul des constantes d'ionisation à partir des résultats expérimentaux. Mesures similaires sur les acides amino-sulfoniques, et les acides sulfaniliques. L'hypothèse de la structure en zwitterion peut être appliquée à ces acides, mais ceux-ci semblent se prêter fort mal au calcul des constantes d'ionisation.

B. VODAR.

Les constantes de dissociation des anilines et des phénols halogénés ou nitrés; Jenkins H. O. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1137-1140). — Les constantes de dissociation ont été reliées au potentiel de l'atome de carbone auquel le groupe amino ou le groupe hydroxyle est attaché, par des relations linéaires. Ceci est une preuve de la proportionnalité connue, en passant d'une position nucléaire à une autre, de l'effet mésomérique à l'effet d'induction dans de tels systèmes. Il n'y a d'effet ortho ni dans les anilines ni dans les phénols.

A. GROSS.

Constantes de dissociation de quelques nitrophénols dans l'oxyde de deutérium; Martin D. C. et Butler J. A. V. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1366-1369). — On utilise une méthode spectrophotométrique pour déterminer les constantes relatives de dissociation de quelques nitrophénols dans OH_2 et OD_2. On trouve que le rapport K_h/K_d croît lorsque K_h diminue et les valeurs trouvées se trouvent au voisinage de la courbe donnée par Rule et Lamer (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1974 ; 1939. 39 **C. P.**). Le rapport est sensiblement plus élevé pour les composés ayant des groupes nitro en position méta uniquement. A. GROSS.

Hydrolyse de l'ion stanneux dans des solutions de perchlorate stanneux; Gorman M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3342-3344). — Analyse de solutions de $(ClO_4)_2Sn$ contenant ClO_4H libre par titrage de Sn^{++} en atmosphère de N_2 par une solution d'iode ;

l'activité des solutions est d'autre part déterminée par mesure de f.é.m. de piles du type : Pt, H_2, $(ClO_4)_2Sn$, ClO_4H/solution saturée de NO_3NH_4/ClK ($1n$), Cl_2Hg_2, Hg. La variation du quotient d'équilibre K_1 avec la force ionique prouve que l'hydrolyse se fait suivant l'équation :



$$Sn^{++} + OH_2 = SnOH^+ + H^+. \quad \text{A } 25^\circ C, \quad K_1^0 = 0{,}02$$

Mme RUMPF-NORDMANN.

Coefficients d'activité dans des solutions aqueuses concentrées d'électrolytes forts donnés par une formule contenant le diamètre ionique moyen comme paramètre simple. I. Théorie et application aux chlorures, bromures et iodures alcalins; VAN RYSSELBERGHE P. et EISENBERG S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3030-3037). — Ce travail a pour objet de montrer qu'on peut exprimer les coefficients d'activité des électrolytes forts en fonction d'un paramètre simple, la distance la plus proche pouvant exister entre les ions positif et négatif, ou diamètre ionique moyen. On donne, d'après la théorie de Ursell, les valeurs des termes de van der Waals ou covolume dans les formules du coefficient d'activité; on ajoute, à la suite de ces calculs, à l'expression de Debye de Hückel pour le logarithme du coefficient d'activité, un terme proportionnel à la concentration en volume et au cube du diamètre ionique moyen et un autre proportionnel au carré de la concentration en volume et à la 6e puissance du diamètre ionique moyen. On montre que c'est seulement aux concentrations élevées que les coefficients d'activité deviennent des fonctions suffisamment sensibles du diamètre ionique moyen pour permettre la détermination réellement précise de ce paramètre. On peut déterminer celui-ci par la méthode des moindres carrés. On a appliqué cette théorie aux chlorures, bromures, iodures alcalins et les résultats obtenus sont satisfaisants. On obtient une série de diamètres ioniques moyens et de la comparaison de ceux-ci avec des sommes des rayons cristallins, on déduit diverses remarques concernant l'hydratation, l'interpénétration des ions en contact. On calcule les coefficients d'activité dans des solutions 0,001 et 0,01 m en utilisant les résultats obtenus aux concentrations élevées; dans 8 cas (sur 15) pour lesquels la comparaison est possible, on obtient un accord satisfaisant. Mme RUMPF-NORDMANN.

Propriétés des électrolytes dans des mélanges d'eau et de solvants organiques. IV. Nombres de transport de l'acide chlorhydrique dans l'eau et dans des mélanges dioxane-eau de 0 à 50°; HARNED H. S. et DREBY E. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3113-3120). — Détermination des f.é.m. des piles Ag-ClAg/ClH(m), dioxane(x), OH_2(y)/ClH(r), dioxane(x), OH_2(y)/ClAg-Ag pour des solutions aqueuses de dioxane à 0, 20, 45, 70 et 80 0/0 de dioxane de 5 en 5° entre 0 et 50° C et pour des concentrations d'acide comprises entre 0,005 et 3,0 m. On a calculé le nombre de transport du cathion pour cette échelle de température et de concentration et d'après des mesures antérieures sur des piles sans liquide de jonction. On a déterminé par extrapolation le nombre de transport limite pour toutes les solutions et à diverses températures entre 0 et 50°. On a observé un bon accord avec la loi limite de Onsager dans l'eau et dans les mélanges à 20, 45 et 70 0/0 de dioxane; les résultats obtenus avec le mélange à 82 0/0 de dioxane sont moins précis, mais ils ont néanmoins une certaine signification puisque l'on n'a pas encore de données sur les nombres de transport dans des milieux de constante diélectrique aussi faible ($D_{25} = 9{,}57$). Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur les relations entre les effets de massivité des sels et certaines caractéristiques ioniques et atomiques; VLÈS F. et GEX M. (*C. R.*, 1939, **209**, 377-379). — Des expériences ont été faites sur l'influence de divers chlorures sur les virages de la sulfocyanine 5 R. On a mesuré au spectrophotomètre la transformation optique de l'indicateur pour des concentrations échelonnées du sel, et déterminé dans chaque cas la constante, dite indice de massivité, caractérisant le demi-virage. En comparant les indices trouvés avec données atomiques et ioniques de Born relative à la polarisation, on a trouvé une assez étroite analogie entre les deux phénomènes; en particulier l'influence de l'anion se révèle minime dans l'un et dans l'autre cas. Y. MENAGER.

Les solutions d'acides sulfoniques de la série grasse considérées comme des électrolytes colloïdaux; MC BAIN E. L., DYE W. B. et JOHNSTON S. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3210-3216). — Les auteurs ont déterminé la conductivité de séries homologues d'acides sulfoniques de la série grasse à chaîne droite ayant de 2 à 14 atomes de carbone ainsi que leur densité et leur indice de réfraction. Ces données montrent une transformation graduelle de comportement, depuis celui d'électrolytes complètement dissociés pour les homologues inférieurs jusqu'au comportement typique d'électrolytes colloïdaux pour les homologues supérieurs. Ces derniers sont presque complètement dissociés lorsque la dilution est très grande, puis ils perdent brutalement leur conductibilité due à la formation de paires d'ions et d'ions pour former des particules colloïdales de faible conductibilité; puis après un minimum bien défini en solution modérément diluée, ils reprennent une partie de leur conductivité à cause de la formation de micelles ionisés meilleurs conducteurs. Cette interprétation est en accord avec les valeurs du P. F. et de la diffusion pour l'acide dodécylsulfonique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Propriétés des dipicrylaminates; KIELLAND J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2285-2289). — Etude des sels de K^+ et Na^+ de la dipicrylamine (hexanitro-2.4.6-diphénylamine). Etude des couleurs de l'amine et de ses sels. Détermination du volume moléculaire du dipicrylaminate de Na dans l'eau, de la densité, de l'abaissement du point de congélation et des conductivités équivalentes de ses solutions aqueuses, de sa chaleur de dissolution. On constate de forts effets d'association dus aux forces de van der Waals entre les anions dipicrylaminates, même dans des solutions aqueuses diluées. L'auteur a observé au cours de cette étude une miscibilité partielle entre les solutions de dipicrylaminates et les solutions aqueuses de Cl_2Ca. Mme RUMPF-NORDMANN.

Ions triples et nombre de transport; DOLE M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 39-48). — Etude de l'influence de la formation d'ions triples sur la variation du nombre de transport avec le changement de concentration. On vérifie les équations théoriques à l'aide des données récentes de Lanning et Davidson sur les nombres de transport des acétates dans l'acide acétique anhydre. G. LAPLACE.

L'application de la théorie de la cage des liquides au problème de la mobilité des ions; HERMANS J. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 917-927). — Lorsqu'on applique la théorie de la cage des liquides aux ions en solution, on trouve que la cage est beaucoup plus petite pour les ions que pour les molécules du solvant. Ceci laisse supposer que les parois de la cage peuvent être identifiées avec la couche d'hydratation. On propose une expression de la fréquence d'oscillation dans la cage qui pourrait servir à relier la mobilité des ions à leur coefficient de température. La mobilité exceptionnellement grande des ions H^+

s'explique aisément par la comparaison de ses dimensions avec celles de la plus petite cage possible.

G. LAPLACE.

Utilisation d'électrodes à membrane zéolithique; MARSHALL C. E. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1155-1164). — Remplacement dans l'électrode de verre, de la membrane de verre par une membrane formée d'un cristal zéolithique (chabazite et gmelinite de préférence). Note sur le choix, la taille et le montage de ces cristaux. Mesure des potentiels de membrane avec diverses solutions. Mesure de l'activité cathionique de solutions vraies et colloïdales. P. HENRY.

Phénomènes irréversibles à l'électrode de thallium. I. Survoltage de l'hydrogène dans l'acide sulfurique; LE BARON I. M. et CHOPPIN A. R. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 137-145). — On a déterminé le survoltage de Tl dans une solution de SO_4H_2 pour des concentrations et des températures très variées. Le coefficient de température est négatif et égal à environ 0,0032 volts par degré. Ce coefficient est sensiblement indépendant de la concentration en ions H et de la densité de courant. Pour les faibles densités de courant, le phénomène de survoltage est indépendant de la concentration, tandis que pour les fortes densités de courant il dépend directement de la concentration. On ne propose aucun mécanisme, mais on applique les données aux dérivations mathématiques de Bowden. G. LAPLACE.

Titrages avec l'électrode de tellure; DE BROUWER S. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 158-163). — L'emploi de l'électrode de tellure dans les titrages potentiométriques de solutions tampons de p_H connu et de solutions oxydantes (Cr_2O_3, hypochlorite) a donné de bons résultats à condition d'employer une électrode absolument propre et légèrement dépolie au moyen d'un papier d'émeri assez grossier. Mais l'établissement de l'équilibre nécessite dans tous les cas un temps appréciable. Y. MENAGER.

Polarisation électrochimique des électrodes métalliques. I. Mécanisme de la polarisation des électrodes de fer; ROJTER W., SUZA W. et POLUJAN E. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 389-414). — Les auteurs émettent des doutes sur la validité des résultats qu'on tire des courbes potentiel-courant, obtenues par les procédés habituels avec des électrodes métalliques, en raison de l'altération de la surface se produisant sous l'action prolongée du courant. Ils ont donc préféré étudier la polarisation à l'aide d'oscillogrammes réalisés avec un appareil à enregistrement photographique en examinant le système Fe/SO_4Fe. En partant de l'hypothèse que la polarisation a comme cause des retards liés aux processus de décharge et d'ionisation, on établit des équations représentant la variation du potentiel avec le temps. Ces équations théoriques sont conformes aux oscillographes expérimentaux si l'on tient compte du fait que le potentiel de l'électrode de fer au repos est plus noble que le potentiel d'équilibre thermodynamique. Le phénomène de « surpolarisation » qui a été observé est expliqué par l'activation de la surface des électrodes sous l'action du courant de polarisation. M. HAÏSSINSKY.

Electrodes à l'iodure d'argent et à l'iodure mercureux; VOSBURGH W. C., DERR P. F., COOPER G. R. et BATES R. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2592-2594). — On a trouvé que la pile Ag/IAg, I^-/I^-, I_2Hg_2/Hg n'est pas reproductible ni constante; mais différentes expériences ont permis de trouver une valeur approchée pour l'électrode à l'iodure d'argent. Les ennuis rencontrés dans l'emploi de la pile iodure d'argent-iodure mercureux proviennent de la difficulté à trouver un électrolyte qui n'attaque ni l'une ni l'autre des électrodes. Mme RUMPF-NORDMANN.

Une électrode argent-carbonate d'argent obtenue par électrolyse; DEMERS P. (*Canadian J. Research*, 1939, **17**, 77-81). — L'électrode Ag/CO_3Ag_2 est préparée par électrolyse d'une solution de CO_3NaH 0,02 *M* pendant 30 minutes avec une anode en fil de Ag et une cathode en fil de Pt; densité de courant 10 mA/cm^2. Le potentiel donné, à 25° C, par cette électrode, dans des solutions de carbonates et bicarbonates alcalins est bien défini et reproductible. On calcule, d'après ces mesures, pour le potentiel normal de l'électrode étudiée la valeur — 0,4769 V. Le produit de solubilité de CO_3Ag_2 est $1,27.10^{-11}$. (Texte en français.)

M. HAÏSSINSKY.

Chimie de la surface de l'électrode de platine; ERSHLER B. et FRUMKIN A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 464-467). — Brève revue de divers moyens d'étude de la surface des électrodes platinées ou des électrodes brillantes. B. VODAR.

L'électrode de platine. VII. VIII. Effet de l'empoisonnement sur la capacité; SLYGIN A. et ERSHLER B. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 45-58). — On étudie l'effet de l'empoisonnement par As_2O_3, CNK, Cl_2Hg sur l'allure des courbes de charge d'une électrode de Pt lisse et d'une électrode de Pt platiné. Les premières portions de poison sont adsorbées sur les centres les plus actifs de la surface, ensuite l'effet varie d'un poison à l'autre. Activité croissante dans l'ordre $As_2O_3 < CNK < Cl_2Hg$. En fait la surface de l'électrode lisse est aussi hétérogène que celle de l'électrode platinée. Au point de vue de la théorie de la catalyse, les résultats concernant le potentiel d'adsorption de H^+ montrent que l'action des poisons ne se réduit pas à un simple bloquage d'une partie de la surface du catalyseur. (Texte en anglais.) J. LENOIR.

Potentiel de platine des solutions de vitamine C en contact avec de l'oxygène moléculaire; BEZSSONOFF N. et WOLOSZYN M. (*Nature*, 1939, **144**, 289-290). — Les auteurs établissent les relations existant entre le potentiel de platine et la concentration des solutions fraîches d'acide ascorbique à p_H 2,7, exposées à l'air à 20°. J. LENOIR.

Influence de l'histoire antérieure de l'électrode de Pt sur le photopotentiel; HOJA E. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **42 B**, 432-439). — Il s'agit d'un dépôt de OZn sur Pt. Suivant le mode de préparation (chauffage, décapage dans le mélange chromique, polarisation anodique) de l'électrode de Pt, les potentiels varient. Il s'agirait d'une réaction chimique entre la couche formée à la surface de Pt et les substances oxydantes (O_3, O_2H_2?) formées sur OZn. E. DARMOIS.

Comparaison entre la théorie de l'électrode de verre de B. Nicolsky et la mienne; DOLE M. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 707-710). — Les hypothèses physiques de base des deux théories étant identiques l'auteur montre qu'elles conduisent à des développement mathématiques semblables.

(Texte en anglais.) A. GROSS.

Nouvelle théorie du survoltage; EYRING H., GLASSTONE S. et LAIDLER K. J. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 331-338). — Dans une solution aqueuse une couche de molécules d'eau est attachée à l'électrode et une autre couche correspondante, adjacente, est associée au solvant. On pense que le procédé lent, qui est la cause fondamentale du survoltage, est dû au transport d'un proton d'une molécule d'eau attachée au solvant à une molécule sur la surface de l'électrode. Les relations entre les survoltages des divers

métaux et leurs propriétés physiques et chimiques sont en harmonie avec la théorie. Le survoltage d'oxygène est attribuée à la faible vitesse de transport des protons dans la direction opposée. G. LAPLACE.

Le survoltage de l'hydrogène sur le nickel; LUKOWZEW P., LEWINA S. et FRUMKIN A. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 21-44). — Etude du survoltage de l'hydrogène sur le nickel dans des solutions de ClH et de HONa de concentrations diverses, en fonction de la densité de courant. Effet des sels neutres (Cl_3La, ClNa) sur le phénomène. Résultats en accord avec l'équation de Tafel : $\eta = a + b \log i$ et avec la théorie expliquant le survoltage par la décharge lente des ions H^+. (Texte en anglais.) J. LENOIR.

Potentiel de contact d'une pellicule d'iode sur du tungstène; COPLEY M. J. et SPENCE R. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3027-3030). — L'iode peut former des pellicules stables sur le tungstène. Audessus de 1250° K, la pellicule s'évapore à une vitesse notable, mais il faut atteindre 2000° K pour sa disparition complète et rapide. La différence de potentiel de contact à la température ordinaire entre une surface de tungstène propre et une surface de tungstène recouverte d'iode est de — 0,91 volt. On estime que la grandeur du moment dipolaire des atomes adsorbés dans le film est de 1,0 Debye. Mme RUMPF-NORDMANN.

La signification thermodynamique du potentiel de réduction polarographique; STACKELBERG M. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 372). A. LAVASTE.

Recherches polarographiques avec la cathode à goutte de mercure. LXXVIII. Le dépôt électrolytique du manganèse des solutions de cyanure; VERDIER E. T. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 216-232). — Le potentiel de dépôt de Mn à la cathode à goutte de Hg a été étudié à l'abri de l'air dans des solutions renfermant outre le sel manganeux un excès de chlorures, perchlorates, sulfocyanates, cyanures et divers tampons. Mn se dépose irréversiblement de toutes les solutions sauf des solutions de CNK 1,5 n et des solutions concentrées d'agents déshydratants tels que ClLi, Cl_2Ca ou Cl_2Mg 12 n dans lesquelles Mn est déposé à partir de complexes. Le dépôt réversible, auquel le « potentiel de demi-onde » reste constant, se produit à partir des complexes à des potentiels plus positifs que le dépôt irréversible de solutions renfermant des ions manganeux hydratés. Dans ce cas, la vitesse très lente de déshydratation produit l'irréversibilité du dépôt électrolytique. Les courbes courant-voltage à la cathode à la goutte de Hg ne revèlent aucune réduction électrolytique du Mn jusqu'au stade monovalent. Le seul processus se produisant à l'électrode, même dans des solutions de cyanures est une réduction de Mn^{II} à l'état de Mn métallique. Il semble donc que le cyanure de manganèse monovalent soit formé par une réaction secondaire. — **LXXIX. Recherches sur l'apparition simultanée des deux effets connus des protéines produits dans des solutions de cobalt tamponnées;** JURKA E. *Ibid.*, 1939, **11**, 243-255). — Etude polarographique de la nature des 2 effets catalytiques observés sur les courbes courant-voltage dans l'électrolyse avec la cathode à goutte de Hg de solutions, tampons renfermant des protéines du sérum. Dans des solutions 0,1 n en NH_3 et $ClNH_4$, le sérum humain dilué produit une augmentation de courant à 1volt6 qui sur la courbe courant-voltage produit l'« onde prenatrium ». Si de telles solutions renferment en outre un sel de Co bivalent ou trivalent, une autre augmentation de courant apparaîtà 1volt4 produisant « l'onde double ». On a étudié les rapports de ces 2 ondes avec la concentration du sérum et du sel de Co : 1° « l'onde double » augmente avec la concentration du sérum jusqu'à une limite comme dans le cas d'une isotherme d'adsorption; 2° « l'onde double » augmente avec la concentration du sel de Co dans une proportion telle que l'on obtient une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations; 3° « l'onde prenatrium » augmente avec la concentration du sérum de la même façon que « l'onde double » mais l'augmentation est beaucoup plus forte que dans le cas de cette dernière; 4° « l'onde prenatrium » augmente proportionnellement à la concentration du sel de Co. Cependant, l'addition de sels autres que ceux de Co produisant une augmentation du courant à un voltage plus faible que celui de « l'onde prenatrium » provoquent aussi un accroissement de cette onde. La hauteur de « l'onde prenatrium » est directement proportionnelle au courant de diffusion c'est-à-dire à la substance ajoutée. De ces résultats, on conclut que « l'onde double » est dûe au dégagement de H_2 catalysé par les groupements sulfhydrylés des protéines qui sont activés par Co en accord avec la théorie de Brdicka et que « l'onde prenatrium » est due au dégagement de H_2 catalysé par les groupements sulfhydrylés des protéines non activés par Co. — **X. Oxydation anodique du tartrate manganeux et son application analytique;** VERDIER E. T. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 233-241). — L'oxydation anodique des sels manganeux à l'électrode à goutte de Hg dans des solutions fortement alcalines (HOK 2n) renfermant des tartrates et privées de O_2 atmosphérique a été étudiée polaro-graphiquement. On a trouvé que dans ces conditions, Mn^{II} est oxydé en Mn^{III} en produisant sur la courbe courant-voltage une onde anodique facilement mesurable (à -0volt4 par rapport à l'électrode normal au calomel). La hauteur de cette onde polarographique fournit une mesure quantitative exacte de la teneur en Mn. Quand les solutions sont exposées à l'air leurs courbes polarographiques présentent une réduction cathodique de $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$ qui se situe à un potentiel beaucoup plus négatif que celui due à l'oxydation anodique de $Mn^{II} \rightarrow Mn$; ce processus n'est donc pas réversible. Les solutions alcalines renfermant Mn présentent toujours une onde polarographique du dépôt électrolytique de $Mn^{II} \rightarrow Mn$ (à -1volt7). Quand on ajoute du permanganate à HOK 2n renfermant du tartrate, la courbe polarographique présente 4 ondes cathodiques correspondant aux réductions électrolytiques suivantes : $Mn^{VI} \rightarrow Mn^{IV}$ (-0volt2), $Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III}$ (-1volt1), $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$ (-1volt3) et $Mn^{II} \rightarrow Mn$ (-1volt7). Dans les alliages de Fe, Mn peut être dosé polarographiquement en dissolvant l'alliage dans ClH, en réduisant par SO_3Na_2 et en ajoutant un excès de CNK; l'onde polarographique due à l'électro-dépôt du cyanure manganeux à la cathode à goutte de Hg (à -1volt36) indique la teneur en Mn; Cr, Zn et Cu ne gênent pas. Cependant en présence de Co, la solution acide de l'alliage après réduction doit être fortement alcalinisée et additionnée de tartrate; la teneur en Mn est indiquée par l'onde anodique (à -0volt4). Par ce procédé, le fer de l'alliage peut aussi être déterminé polarographiquement par son onde anodique à -0volt9.

(Texte en anglais.) M. MARQUIS.

La méthode polarographique en chimie organique. I. L'électroréduction de peroxyde; DOBRINSKAÏA A. A. et NEUMANN M. B. (*Acta Phys. chim. U.R.S.S.*, 1939, **10**, 297-306). — Les auteurs ont étudié les conditions de réduction électrolytique de O_2H_2 et des peroxydes de méthyle et de diéthyle avec l'appareil de Heyrovsky. En accord avec celui-ci ils ont trouvé que le potentiel de réduction de O_2H_2 en milieu acide est -0,8V. La solution la plus favorable est ClH 0,01 n. Avec des concentrations supérieures à $0{,}00^{-5}$ 0/0 il n'est pas nécessaire d'éliminer O_2 dissous. La hauteur de « l'onde » est proportionnelle à la concentration. La li-

mite de détection possible est 2,5.10^{-5} 0/0. Le potentiel de réduction de CH_3OOH est -0,6 V. On opère en milieu ClH 0,01*n*. Si la concentration dépasse 0,02 0/0 on peut prendre le polarogramme en présence d'O_2 dissous. La sensibilité est de 10^{-7} à 10^{-8} g./cm^3. Le potentiel de de réduction de $C_2H_5OOC_2H_5$ est en solution ClH 0,1*n* -0,7 V. ; en milieu alcalin -1,0 v. La sensibilité est de 10^{-7} gr./cm^3.

(Texte en anglais.) M. HAÏSSINSKY.

Calcul du potentiel absolu de l'électrode normale au calomel à partir de l'énergie libre d'hydratation des ions gazeux; FRUMKIN A. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 552-553). — L'auteur montre que le calcul fait dans un précédent article par Latimer, Pitzer et Slansky (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 108) est erroné par suite de l'omission d'un terme additionnel d'énergie libre. A. GROSS.

Etudes potentiométriques des réactions d'oxydoréduction. IV. Oxydation au moyen du chlorate de potassium; SINGH B. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 27-30). — Titrage potentiométrique de l'iodure de potassium, du sulfate ferreux ammoniacal, du chlorure thalleux de l'anhydride arsénieux et de l'émétique par ClO_3K en présence d'un large excès de ClH; la f-e-m s'élève régulièrement par addition du ClO_3K, sauf dans le cas de As_2O_3 où elle ne change qu'au voisinage du point d'équivalence.

M. GRANDPERRIN.

L'électrolyse interne, méthode d'analyse; CLARKE B. L. et WOOTEN L. A. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 339-348). — L'électrolyse interne appliquée à l'électro-analyse a besoin d'une force électromotrice extérieure. En 1868 l'appareil d'Ullgren comprenait une anode de Zn reliée à un creuset de Pt servant de cathode. Dans ces dernières années les méthodes d'électrolyse interne se sont développées. Les appareils sont formés d'anodes de Pb ou d'Al et de cathodes en toile de Pt. Des déterminations correctes de Cu et Cd dans les alliages de Zn et de Sn dans les alliages de Al s'exécutent rapidement. La méthode est applicable en particulier à la séparation des impuretés des métaux courants. G. LAPLACE.

Etude des processus de diffusion par électrolyse avec des microélectrodes; LAITINEN H. A. et KOLTHOFF I. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3344-3349). — On a déterminé les courbes courant-temps avec diverses formes d'électrodes et des milieux de diffusion différents pour l'oxydation électrolytique des ions ferrocyanure et on discute des conditions dans lesquelles la diffusion théorique peut se produire. On n'obtient pas les conditions théoriques dans le cas de la diffusion symétrique sphérique en solution aqueuse, mais on s'en rapproche dans des gels d'agar à 3 0/0 et de gélatine à 4 0/0. Avec la diffusion linéaire dans une direction telle qu'elle produise un gradient densité vertical, la quantité $i\sqrt{t}$ reste constante à $\pm$ 5 0/0 près pendant 20 minutes. Le coefficient de température de la quantité $i\sqrt{t}$ est en accord avec la valeur calculée.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude des phénomènes de diffusion par électrolyse avec des microélectrodes; LAITINEN H. A. et KOLTHOFF I. M. (*Nature*, 1939, **144**, 549-550).

L. BRÜNINGHAUS.

Un nouveau procédé cathodique pour la production de l'eau oxygénée; BERL E. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 281-291). — Nouvelle méthode de production cathodique d'eau oxygénée basée sur l'emploi de cathodes totalement ou partiellement en charbon activé de bonne conductivité électrique. Ce procédé combine la production à l'anode d'O_2, de Cl_2 ou de persulfates ou perborates suivant le liquide utilisé. O_2H_2 peut être concentré dans la cellule jusqu'à plus de 250 gr. au litre. G. LAPLACE.

Electrodes de charbon poreux. II. Oxydation de l'arsénite de sodium; JANES M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 59-71). — Par l'emploi d'une anode de charbon poreux dans l'oxydation de l'arsénite de sodium en arséniate, on peut obtenir un rendement de 99 0/0. Si l'on se sert aussi d'une cathode de charbon dépolarisée par l'air ou par l'oxygène, on évite le dépôt d'As métallique à la cathode, on abaisse le voltage de la cellule, et la quantité d'arséniate obtenue par unité de courant est considérablement augmentée par l'oxydation cathodique. G. LAPLACE.

Raffinage d'alliages fondus; DROSSBACH P. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 534-540). — L'auteur étudie les conditions théoriques de l'électrolyse des sels fondus et montre leur application à l'électrolyse des alliages fondus. On étudie ensuite particulièrement l'électrolyse des alliages Fe-Al-Si; Pb-Zn; Sn-Zn; et d'amalgames liquides à la température ordinaire. Ces recherches montrent qu'il est possible en étudiant la tension de polarisation et en choisissant convenablement la densité de courant d'obtenir un raffinage presque quantitatif Les rendements en courant et en matière satisfont les exigences industrielles. P. APPELL.

L'électrolyse de quelques composés organiques avec un courant alternatif; SHIPLEY J. W. et ROGERS M. T. (*Canadian J. Research*, 1939, **17**, 147-157). — Les auteurs ont étudié l'électrolyse de nombreuses solutions aqueuses contenant des substances organiques par un courant alternatif de 60 périodes. On a examiné notamment divers acides gras et leurs sels, divers alcools, l'aniline, l'hydroquinone, la thiourée, l'acétone, etc. Les produits de l'électrolyse sont généralement les mêmes que ceux obtenus avec le courant continu, les produits d'oxydation étant cependant favorisés. Des rendements intéressants ont été observés dans quelques cas seulement : oxydation de l'hydroquinone en quinhydrone, formation de C_2H_6 par électrolyse de l'acétate de K, chloruration de l'acétone et polymérisation de l'hyposulfite.

(Texte en anglais.) M. HAÏSSINSKY.

Etude de l'électrolyse des solutions de cuprocyanure de sodium; PÉTROCELLI J. V. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 49-57). — Détermination des valeurs de polarisation cathodique et anodique de Cu dans des solutions de cuprocyanure de sodium de différentes concentrations. En se basant sur la loi de diffusion de Fick, on montre comment les potentiels cinétiques d'électrodes peuvent s'interpréter du point de vue de la diffusion ainsi que du rapport Cu/CN. On a déterminé aussi quelques capacités cathodiques et anodiques en vue de montrer leurs rapports avec le potentiel d'électrode de la solution et la diffusion.

G. LAPLACE.

Dépôt électrolytique d'une couche mince de substances pulvérisées; DE BOER J. H., HAMAKER H. C. et VERWEY E. J. W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 662-665). — Description d'une méthode simple d'application de couches minces de substances pulvérisées sur un support métallique ou d'une façon générale sur un corps conducteur. Cette méthode est basée sur l'emploi du phénomène d'électrophorèse et elle est caractérisée : 1° par l'emploi de suspensions de la substance pulvérisée au lieu de solutions colloïdales et 2° par l'emploi d'un milieu de dispersion non-aqueux. Par cette méthode les auteurs ont obtenu des couches minces de $CO_3Ba(Sr)$ sur le tungstène ainsi que de beaucoup d'autres substances.

(Texte en anglais.) M. MARQUIS.

Influence de la rotation, de la cathode ou du métal déplaçant dans les processus de dépôt électrolytique et de « déplacement » des métaux des solutions de leurs sels; PIONTELLI R. (*Atti Lincei*, 1939, **29**, 322-328). — L'influence de la rotation de la cathode sur la structure des métaux déposés électrolytiquement est liée essentiellement à l'action exercée par le mouvement relatif sur la constitution du film cathodique. Le parallélisme qui subsiste, sous divers aspects, entre les processus de dépôt électrolytique et ceux de déplacement des métaux de leurs solutions à l'aide de métaux moins nobles laisse prévoir une influence analogue de la rotation du métal déplaçant sur le métal séparé. Des expériences ont été faites sur la séparation de Ag de ses solutions à l'aide de Cu et sur la séparation de Ag, Cu, Pb, Tl et Cd de leurs solutions à l'aide de Zn avec des vitesses périphériques d'environ (5.000 tours secondes). Les résultats obtenus ont confirmé les prévisions. En effet avec des expériences de durée suffisante, on obtient des dépôts sous forme de couches minces nettement métalliques et en général compactes, adhérentes et micro-cristallines. M. MARQUIS.

Amélioration dans la qualité des dépôts métalliques par rotation de la cathode appliquée aux dépôts métalliques par déplacement; PIONTELLI R. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 83-92). — Cf. extrait précédent. G. LAPLACE.

Action de colloïdes inorganiques sur le dépôt électrolytique du nickel; PURI V. S. et BHATIA V. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 71-74). — Etude du dépôt électrolytique du nickel, à partir de son sulfate, sur des plaques de cuivre, en présence des sols de bleu de Prusse, d'argent, d'oxyde ferrique, de S_3As_2, à des concentrations diverses ; seul, le dépôt en présence de S_3As_2 est rugueux. M. GRANDPERRIN.

La structure des dépôts électrolytiques lourds de cuivre et de nickel; CUTHBERTSON J. W. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 93-111). — Etude de la structure cristalline d'un dépôt lourd de Ni et de plusieurs dépôts lourds de Cu et principalement des anomalies et des défauts rencontrés communément dans ce type de dépôt et recherche de leurs causes possibles. L'examen aux rayons X confirme l'existence d'une orientation intense et préférentielle dans le dépôt de Ni et de dissymétries en direction dans les dépôts de Cu. G. LAPLACE.

Dépôt métallique de cuivre, de cadmium, de zinc et de nickel à partir des solutions de thiosulfates; GERNES D. C., LORENZ G. A. et MONTILLON G. H. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 1-27). — Etude des possibilités d'emploi des bains de thiosulfates pour les dépôts de métal pur, et des réactions de ces bains au cours du dépôt. On a déterminé la composition du bain pour chaque métal : Cu, Cd, Zn et Ni, ainsi que les effets de l'agitation, de la température et de la densité de courant sur la valeur des dépôts. Dans le cas de Ni, tous les dépôts contiennent à la fois Ni et S, avec un minimum de 22 0/0 S, à l'état de sulfures de Ni, et principalement S_2Ni_3. Ceci a conduit à la découverte d'un nouveau type de réduction cathodique qui dépose des composés sous la forme métallique. G. LAPLACE.

Le dépôt électrolytique des métaux à partir des solutions à base d'acide sulfamique et de ses sels; PIONTELLI R. et GUILOTTO A. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 478-491). — Etude du dépôt électrolytique en partant de solutions à base d'acide sulfamique NH_2SO_3H ou de ses sels, des métaux suivants : Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, Zn, Rh. Les applications à des buts de protection, de décoration et de raffinage sont envisagées. Pour la protection et l'ornementation, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, Rh sont les métaux qui conviennent le mieux, et pour le raffinage ce sont Cu, Ag, Fe, Ni, Co et Pb qui donnent les meilleurs résultats. G. LAPLACE.

L'action du courant électrique alternatif sur le système palladium-hydrogène; MOORE G. A. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 257-287). — Après une étude des travaux antérieurs sur la question, on montre que l'hydrogène ionisé occlus dans le Pd possède un type caractéristique de conduction pour les courants alternatifs. On décrit un appareil qui peut rapidement et exactement effectuer des mesures correctes des divers facteurs de l'impédance à toutes les fréquences comprises dans la gamme audible. On montre que le type caractéristique de conduction étudié se produit en fait de façon importante ; que le système de fissures est susceptible d'extension et occlut une grande quantité d'H_2; et que l'hydrogène ainsi occlus est fortement ionisé. G. LAPLACE.

Phénomènes cathodiques dans l'électrolyse des solutions aqueuses de sels et d'hydroxydes alcalins; PIONTELLI R. (*Gazz. chim. Italiana*, 1939, **69**, 221-237). — Discussion des différents mécanismes proposés pour expliquer le dégagement cathodique de H_2 dans les électrolyses des solutions de sels et d'hydroxydes alcalins. Le mécanisme classique qui admet comme processus primaire la perte de charge des cathions alcalins est applicable seulement aux cas des cathodes de Hg et peut-être de Pb. D'une façon générale, on doit retenir que l'hydrogène qui se dégage provient des molécules d'eau d'hydratation des cathions alcalins présents dans la couche double. M. MARQUIS.

Effet Volta et système périodique des éléments; SCARPA O. (*Atti Lincei*, 1939, **29**, 273-275). — Mémoire théorique. M. MARQUIS.

Piles sans transport pour des déterminations de p_H; REDLICH O. et KLINGER H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2983). — Les auteurs proposent d'employer des piles du type : $H_2, X^-H^+ + BrTl$ (sat.), BrAg, Ag pour des déterminations de p_H de solutions qui ne forment pas de précipité quand on les sature de BrTl. Mme RUMPF-NORDMANN.

Contribution à l'étude des piles galvaniques avec des électrodes d'aluminium; BRÜLL L. (*Ann. Chim. app.*, 1938, **28**, 547-552). — Discussion des recherches faites sur les piles galvaniques avec électrodes de Al afin de voir si ces piles peuvent présenter un certain intérêt dans l'électrotechnique des courants à basse tension. M. MARQUIS.

Théorie des piles à jonction liquide-liquide; KŒNING F. O. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 101-135). — Mémoire théorique traitant le problème des jonctions liquide-liquide du point de vue thermodynamique. Introduction et exposé des défauts de la théorie thermodynamique actuelle de ces phénomènes ; définitions thermodynamiques des concepts introduits, des phénomènes étudiés et de la notion fondamentale de « quasi-réversible conduction ». Loi et formule générale permettant le calcul de la force électro-motrice, et se vérifiant par les lois connues qui en résultent. P. HENRY.

Piles étalons saturées ayant de petits coefficients de température. IV. Addition de divers sulfates à l'électrolyte de la pile Weston; VOSBURGH W. C., DERR P. F., COOPER G. R. et PETTENGILL B. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2687-2689). — Les auteurs ont préparé des éléments Weston modifiés dans lesquels les électrolytes étaient saturés avec 2 phases sulfate, l'une étant soit SO_4Cd hydraté, soit

un sel double de SO_4Cd. On a étudié ces piles à différentes températures. Le coefficient de température de la pile contenant SO_4Li_2 est tel que si elle avait été faite avec un amalgame Cd-Bi, elle aurait eu un coefficient de température inférieur à celle de la pile à SO_4Na_2 étudiée précédemment. Les piles à SO_4Li_2 avec les amalgames ternaires ne sont ni aussi constantes, ni aussi reproductibles que les éléments à SO_4Na_2. Etude de la constance et de la reproductibilité de piles à SO_4Na_2. Mme RUMPF-NORDMANN.

Une pile voltaïque plomb-iode; VOSBURGH W. C. et DIBELER V. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1938, **61,** 2522-2523). — Les auteurs montrent que la pile $Pb(Hg)/I_2Pb$, $ClO_4Pb(m)/ClO_4Pb(m)$, $I_2Pb,I_2/(Pt)$ a donné des résultats facilement reproductibles et constants comme f.é.m. pendant plusieurs mois. Elle reprend sa f.é.m. initiale après une charge ou une décharge plus rapidement qu'un élément Weston. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etude de l'influence de l'antimoine, contenu dans l'alliage constituant les grilles, sur le fonctionnement de l'accumulateur au plomb; MOUROT P. (*Rev. gen. Elect.*, 1938, **46,** 335-343 et 353-364). — L'auteur montre l'influence considérable, trop souvent méconnue ou négligée, que l'impureté que constitue l'antimoine, ajoute à la quasi totalité des plaques positives à oxydes rapportés des accumulateurs dans le but d'en augmenter la résistance à la peroxydation. L'antimoine déposé sur les négatives durant le fonctionnement de batteries en « floating », ou plus exactement, en marche équilibrée, pouvait toutes conditions d'utilisation et de charge identiques, abaisser considérablement la longévité des plaques de certains éléments et obligeait à remplacer des plaques négatives, encore très bonnes autrement, en même temps que les plaques positives usagées, avec lesquelles elles se trouvaient associées. L'emploi d'éléments à positives du type Planté, dont la résistance à la surcharge est très grande et dont aucune partie ne comporte d'antimoine, conduisait à la plus faible dépense annuelle moyenne pour gros entretien de batteries fonctionnant en régime équilibré (floating), cette dépense pouvant être de l'ordre du dixième de celle à laquelle on aboutit par l'emploi de mauvais éléments à oxydes rapportés.

Sur les compositions de pâtes pour les batteries d'accumulateurs au plomb destinées à l'éclairage; VAN KOOTEN E. H. et BROWN O. W. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77,** 29-37). — Etude comparée de batteries d'accumulateurs dont les plaques positives étaient formées d'oxydes broyés ou non broyés. Les plaques positives empâtées ont été soumises à deux traitements différents : certaines ont été séchées dans un courant d'air à la température ambiante, tandis que d'autres ont subi un traitement à la vapeur d'eau. Après 449 cycles, il n'existe pratiquement pas de différence de capacité entre les différentes plaques positives. La préparation des plaques négatives est étudiée accessoirement. G. LAPLACE.

Gravimétrie de l'accumulateur au plomb; DENINA E. (*Chimica e industria*, 1939, **21,** 473-478). — Après un aperçu sur les anomalies rencontrées jusqu'ici et invoquées comme bases des diverses théories de l'accumulateur au plomb, on a repris les déterminations directes de pesée des plaques et de titrage de l'acide au cours de la charge, en mettant en évidence les diverses causes d'erreur. D'une manière générale, les réactions réversibles des plaques d'accumulateurs au Pb sont celles qui correspondent à la théorie de la double sulfatation. G. LAPLACE.

Potentiels aux interfaces huile-eau; DEAN R. B. (*Nature*, 1939, **144,** 32). — Les potentiels huile-eau disparaissent lorsque l'huile est réduite à un film très mince, parce que le film mince n'est pas longtemps capable de maintenir un gradient de diffusion en lui-même. Des différences de potentiel s'établissent lorsque une protéine est étendue à une interface, mais disparaissent grâce à la formation à travers l'interface d'une couche double neutralisante dans les deux phases. G. LAPLACE.

Le potentiel électrocinétique à la surface solide-eau et ses variations avec la structure cristalline ou micellaire du solide, I. Variation du potentiel électrocinétique dans la transformation de la cellulose hydratée en cellulose naturelle; KANAMARU K. et TAKADA T (*Z. phys. Chem.*, 1939, **184,** 179-196). — Les recherches des auteurs procèdent de l'idée que le potentiel dépend, non seulement de la couche double des théories anciennes, mais aussi des dipôles qui peuvent se trouver dans le solide et qui fixent des ions. Des publications antérieures (*Koll. Z.*, 1936-1938) ont déjà montré l'influence de l'orientation et de la forme des micelles ; on y a décrit les appareils employés. On suit ici la variation du potentiel ζ après immersion dans l'eau pour de la soie à la viscose, avant et après chauffage dans le glycol. En même temps on trace l'isotherme d'adsorption. Le potentiel, sa variation avec le temps, l'hygroscopicité, changent après traitement et on essaie de mettre ce changement en harmonie avec les théories de l'un des auteurs. E. DARMOIS.

Le potentiel électrocinétique sur la surface de séparation du système gaz-solution : I. Cataphorèse de bulles de gaz dans les solutions d'électrolytes inorganiques; BACH N. et GUILMAN A. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12,** 101-177). — La méthode cathaphorétique a été appliquée à la détermination de la nature et de la valeur des charges électriques des bulles de gaz dans des solutions. Les résultats obtenus sont entâchés d'erreur ; en effet, on déterminait généralement la vitesse des bulles sous l'action d'un champ électrique sans prendre en considération le mouvement électroosmotique de l'eau ; on confondait donc la vitesse apparente avec la vitesse réelle. Pour éviter cette cause d'erreur, les auteurs ont imaginé une méthode basée sur la détermination empirique d'un coefficient constant pour chaque appareil et qui caractérise le mouvement de l'eau s'étendant des parois de l'appareil vers son milieu. Ce coefficient ne dépend pas de la valeur du potentiel électrocinétique ζ sur la surface de séparation particule-solution et appareil-solution. La charge des bulles est négative dans l'eau et dans les solutions de ClK ; leur vitesse cataphorétique réelle est approximativement 2 fois plus petite que la vitesse apparente et correspond à une valeur de potentiel électrocinétique égal à 30 mV. De même, la charge est négative dans les solutions de Cl_4Th de toutse concentratiosn jusqu'à $10^{-3}n$. — **II. Cataphorèse des bulles de gaz dans les solutions d'électrolytes organiques tensio-actifs;** ID. (*Ibid.*, 1938, **12,** 177-185). — Les bulles ont une charge positive dans les solutions de sels ammoniacaux tétrasubstitués : le tétrabutyloammonium $N(C_4H_9)_4Cl$ et le tétraisoamylammonium $N(C_5H_{11})Cl$ de concentration supérieure à $10^{-6}n$. Ces sels n'exercent aucune influence sur le potentiel électrocinétique à la surface de séparation verre-solution. La valeur du potentiel -ζ augmente avec la concentration. Le rapport des concentrations de $N(C_4H_9)_4Cl$ et $N(C_5H_{11})Cl$ donnant les mêmes effets est constant et égal à 9. La comparaison avec le saut total du potentiel fait croire que dans les concentrations supérieures à $10^{-4}n$ une partie notable du saut total réside dans la couche double de diffusion. Le palmitate de Na charge les bulles négativement ; la charge augmente avec la concentration ; en même temps le poten-

tiel ζ augmente sur la surface de séparation liquide-verre. M. DOBINE.

Sur l'effet motoélectrique; KASPAR J. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 733-747). — Le soi-disant effet motoélectrique n'est en réalité que la somme de deux effets, à savoir : 1° un effet électrocinétique transversal résultant de l'attaque dans la couche double diffuse à la surface de séparation des phases ; 2° un effet de convection résultant de l'attaque des couches de diffusion présentes dans la solution. La nature électrocinétique de l'effet peut être mise en évidence dans des systèmes où l'effet de convection disparaît, c'est-à-dire des systèmes binaires susceptibles de se trouver en état d'équilibre chimique dans des limites de temps convenables. On a étudié le système Ag(s)/Ag.aq. qui réalise ces conditions. Par une méthode appropriée on a établi que les mouvements relatifs des deux phases n'engendrent dans un tel système aucun effet motoélectrique. Les conclusions contraires dues à des modes opératoires non appropriés sont donc entièrement à rejeter. (Texte en allemand.) Y. MENAGER.

En vue d'une théorie de la couche double électrolytique et de l'adsorption ionique déterminant le potentiel; KASPAR J. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 650-653). — Etude des relations entre la constitution de la couche double et l'adsorption ionique qui détermine le potentiel ; développement de la théorie de Stern et extension aux phénomènes de sorption par échange ; établissement d'une équation fondée sur la théorie de la couche double et introduction d'une « isotherme logarithmique d'adsorption » obtenue expérimentalement dans le cas de fortes additions d'électrolyte étranger. (Texte en allemand.) Y. MENAGER.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

L'aluminium et les forces hydroélectriques écossaises; MORRISON W. M. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 457-476). — Conférence. Historique de l'industrie de l'aluminium et de ses alliages en Grande-Bretagne. A. MORETTE.

Composition et fabrication de quelques pièces de monnaies d'argent romaines du 3e siècle après J.-C.; SMITH E. A. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 487-491. A. MORETTE.

Polissage électrolytique du tungstène; HUGHES J. M. et COOMES E. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1138). — Le polissage électrolytique de W a été étudié en vue de préparation de filaments pour émission électronique. On a utilisé des barres, des tiges et des fils. Electrolyte HONa de 0,02 à 2 *n*. La forme des courbes courant-densité est indépendante de la forme de l'échantillon, de la concentration et de la distance entre les électrodes ; elles présentent une montée initiale suivie par un maximum aigu et un « plateau ». Le polissage a lieu avec les densités de courant correspondantes à ce dernier. La durée nécessaire pour le polissage décroît avec l'augmentation de la densité de courant et dépend de l'aire soumise à l'électrolyse ; elle est très courte avec des fils fins. M. HAÏSSINSKY.

Analyse microscopique de phases intermédiaires dans quelques alliages durcissant avec le temps; GAYLER M. L. V. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **173**, 83-91). — On montre microscopiquement que la phase intermédiaire $\alpha CuAl_2$ peut être identifiée en présence de $\beta CuAl_2$. La transformation de $\alpha CuAl_2$ en $\beta CuAl_2$ est polymorphique ; $\alpha CuAl_2$ étant toujours métastable dans l'alliage. Une deuxième phase intermédiaire a été identifiée dans un alliage contenant 4 0/0 de Cu et 0,5 0/0 de Mg, elle semble également formée par des plaques collées aux plans (100). Une autre phase intermédiaire distincte de $\alpha CuAl_2$, de $\beta CuAl_2$ et de la phase colorée ci-dessus a été trouvée dans un alliage du type duralumin après vieillissement prolongé à 250° C. Il est très probable que dans des alliages plus complexes, dans lesquels il y a plus d'une phase intermédiaire, le précipité stable peut être atteint dans plus d'un stade, c'est-à-dire par la formation d'au moins deux phases intermédiaires, la permanence de l'existence de ces phases dépendant de la température de vieillissement et de la nature des phases en équilibre. A. GROSS.

Les progrès des connaissances sur la structure des alliages; ROLLIER M. A. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 615-622). — Après un rappel des résultats des recherches entreprises jusqu'à 1926, on passe en revue les connaissances et les principales théories élaborées pendant les dix dernières années et on souligne l'importance de la théorie électronique de l'état métallique pour la compréhension des propriétés des alliages. On étudie les relations existant entre le système périodique et la structure cristalline ainsi que les principaux facteurs qui président à la formation des solutions solides, des structures superréticulaires et des composés intermétalliques ou phases intermédiaires des alliages. G. LAPLACE.

La formation des germes lors de précipitation dans les solutions solides métalliques; BECKER R. (*Ann. Physik*, 1938, **32**, 128). J. YOON.

Sur la structure de solutions solides; WASASTJERNA J. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 986). — Les mesures quantitatives de la réflexion de rayons X par les diverses faces des cristaux mixtes ClK + BrK montrent que les distances moyennes des ions ne correspondent pas aux positions théoriques calculées en se basant sur les vibrations thermiques. Cette microdéformation est expliquée par l'inégalité des forces Cl-K et « Br-K » qui produit des perturbations dans les échanges entre les ions Cl et Br dans le réseau. Il en résulte un degré d'ordre modifié relativement à un réseau idéal à faces centrées. M. HAÏSSINSKY.

Contribution à l'étude des alliages des métaux alcalins; BÖHM B. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **243**, 69-85). — Résumé des points acquis concernant les dix systèmes binaires possibles entre Li.Na.K.Rb.Cs. Etude complémentaire de ces alliages par l'analyse thermique et les rayons X (méthode de Debye-Scherrer). Description du mode opératoire utilisé pour la manipulation de ces métaux. Le lithium n'est aucunement miscible à l'état liquide avec les 4 autres métaux alcalins ; il y a eutectique entre le sodium et les trois autres et cristaux mixtes dans les trois cas KRb, KCs, RbCs. Détermination de la susceptibilité magnétique pour tous ces systèmes. A. MORETTE.

L'alliage Na-K, son diagramme de phases en fonction de la température et de la pression et l'influence de la pression sur la résistance de la phase liquide; KEAN C. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 750). — En déterminant les pressions auxquelles des discontinuités se produisent dans les isothermes de la résistance des mélanges de sodium et de potassium en proportions différentes, on a tracé le diagramme des phases du système binaire Na-K en fonction de la pression (jusqu'à 10.000 kg./cm²) de la température (0° à 150°) et de la composition. La composition de l'eutectique dans le sous-système Na solide-Na_2K solide-liquide est presque indépendante des différentes

pressions employées, tandis que la composition de l'eutectique K solide-Na_2K solide-liquide varie d'une teneur en K de 67 0/0 atomiques à la pression atmosphérique à 59 0/0 à la pression de 10.000 kg./cm². L'augmentation de la température de fusion sous l'influence de la pression est remarquablement plus petite pour les alliages que pour les métaux purs. Elle n'est que de 42° à la pression de 10.000 kg./cm² pour le premier eutectique mentionné contre une augmentation de 68° à la même pression pour le sodium pur, la valeur correspondante pour le deuxième eutectique étant de 42° contre 105° pour le potassium pur.

K. MINASSIANOVA.

Constitution théorique du glucinium métallique ; HERRING C. et HILL A. G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 673). — L'énergie de liaison de Gl métallique, calculée par la méthode de Wigner et Seitz (énergie électronique de Fermi), est de 65 Cal./atome. Le cycle de Born donne 75 Cal.

M. HAÏSSINSKY.

Méthode d'examen aux rayons X des métaux altérables en poudres. Etude du réseau du magnésium aux températures élevées ; RAYNOR G. V. et HUME-ROTHERY W. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 477-485). — Description d'un appareil permettant d'introduire de la limaille métallique dans un capillaire, à l'abri de l'air en atmosphère d'argon. Mesure des paramètres réticulaires du magnésium jusqu'à une température de 597° C.

A. MORETTE.

Sur la nature de quelques réseaux intermétalliques ; NORBURY A. L. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 611-634). — Théorie de la formation de réseaux « subsidiaires » dans les structures fondamentales cubique centrée, hexagonale compacte, et du type arséniure de nickel, par le remplacement d'atomes par des électrons et inversement. Etude de quelques exemples. Cette distribution expliquerait la possibilité pour un excès de l'un des constituants d'un alliage de s'incorporer dans le réseau fondamental suivant ce processus ordonné et qui s'accompagnerait d'un échange d'énergie entre les électrons atomiques et les électrons libres. D'ailleurs, un processus désordonné, par formation d'une solution solide intermétallique, est susceptible également d'exister.

A. MORETTE.

Imperfections des réseaux de quelques alliages ternaires ; LIPSON H. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **173**, 232-233). — Dans le système Ni-Al la solution d'Al dans Ni-Al (corps cubique centré) on montre que la structure est caractérisée par l'absence d'atomes de Ni en quelques points du réseau. Une étude du système Cu-Ni-Al montre que cette absence commence sur une ligne où le rapport des électrons de valence aux atomes est constant et ceci est mis en évidence pour les systèmes Fe-Cu-Al et Fe-Ni-Al. On peut expliquer ces résultats par l'accommodation des électrons dans la zone de Brillouin. Si les électrons remplissent la zone à un niveau d'énergie donné (qui dans ce cas est très proche de la sphère inscrite dans la zone) le nombre d'électrons par cellule unité doit être constant. On montre qu'il en est ainsi pour le système Ni-Al mais pas pour le système Cu-Ni-Al le nombre d'électrons dans la zone croissant au fur et à mesure de l'addition de Cu.

A. GROSS.

Sur l'alliage BiMn ; HOCART R. et GUILLAUD C. (*C. R.*, 1939, **209**, 443). — L'étude des diagrammes de poudres de l'alliage BiMn montre que la structure de la phase est du type AsNi avec des paramètres $a_0 = 4{,}3_0$ Å et $c_0 = 6{,}1_2$ Å pour le réseau sénaire ; la maille-période à base rhombe contient 2 atomes Mn et 2 atomes Bi, avec $3{,}0_6$ Å pour la plus courte distance des atomes Mn et $2{,}9_2$ Å pour la plus courte distance des atomes MnBi.

Y. MENAGER.

Au sujet du revenu de la solution solide aluminium-magnésium ; LACOMBE P. et CHAUDRON G. (*C. R.*, 1939, **209**, 306-308). — Les auteurs apportent un complément expérimental à leur étude antérieure sur le revenu à 200° de la solution solide Al-Mg, à cause de la controverse élevée par Calvet et ses collaborateurs (*Ibid.*, 1939, **208**, 1903) en ce qui concerne l'existence d'un état ordonné précédant la précipitation. Cet état est mis en évidence par les maxima de paramètre et surtout par l'affinement des raies du doublet $K\alpha_1\alpha_2$ dans les diagrammes de rayons X. Les deux étapes de revenu, état ordonné et précipitation proprement dite, ont été séparés encore plus nettement dans une expérience de revenu à 140°.

Y. MENAGER.

Recherches sur les alliages de magnésium. IX. Constitution des alliages avec l'aluminium et l'argent riches en magnésium ; HAUGHTON J. L. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 563-572). — Etude du système Mg-Al-Ag pour des concentrations allant jusqu'à 40 0/0 d'aluminium et 50 0/0 d'argent au moyen de l'analyse thermique et de la métallographie. Existence d'un eutectique ternaire à 403° C correspondant à la composition Mg : 52,8, Ag : 28,2, Al : 19,0. Etablissement des diagrammes définissant les surfaces de solubilité et les contours liquidus-solidus.

A. MORETTE.

Alliages nickel-aluminium-cuivre riches en cuivre. III. Effet des traitements thermiques sur la microstructure ; ALEXANDER W. O. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 499-512). — Le durcissement des alliages de cuivre contenant jusqu'à 10 0/0 de nickel et 10 0/0 d'aluminium est dû à la précipitation au cours du refroidissement des deux phases Ni Al et Ni_3Al_2. Dans les alliages renfermant une faible proportion d'aluminium, il y a précipitation de la solution solide α et transformation en Ni_3Al_2, dans ceux qui contiennent plus de 3 0/0 du même métal, il y a formation de NiAl aux dépens de la solution α.

A. MORETTE.

L'évidence de l'existence d'un super-réseau dans l'alliage Ni_3Fe ; LEECH P. et SYKES C. (*Phil. Mag.*, 1939, **27**, 742). — Les diagrammes X obtenus sur un échantillon contenant 74,3 0/0 de Ni prouvent définitivement l'existence d'un super-réseau dans l'alliage Ni_3Fe. Les données expérimentales de Kaya sur la chaleur spécifique et la résistance du même alliage sont confirmées et démontrent, ainsi que les nouvelles données des auteurs, que l'alliage subit une transformation « ordre-désordre ». On n'a pas éclairci quel rapport il y a entre cette transformation et les propriétés magnétiques remarquables de l'alliage. Les expériences ont montré toutefois qu'il faut refroidir l'alliage lentement de 1° C par minute entre 500° et 400° C pour obtenir une haute perméabilité magnétique.

K. MINASSIANOVA.

Superstructure de NiFe ; HAWORTH F. E. (*Phys. Rev*, 1939, **56**, 289). — On confirme par l'étude aux rayons X le résultat signalé par Leech et Sykes (*Phil. Mag.*, 1939, **28**, 742), à savoir qu'un alliage Fe-Ni à 73,8 0/0 de Ni chauffé pendant 6 jours à 490° C présente des raies de superstructure.

M. HAÏSSINSKY.

La constitution des alliages magnésium-plomb riches en magnésium ; VOSSKÜHLER H. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 109-111).

A. MORETTE.

Remarques sur un travail d'Ageew et Ageewa : « Solutions solides d'indium et de plomb » ; (*Z. Physik*, 1938, **111**, 212). — Les auteurs croient que

les contradictions qui existent entre leurs résultats et ceux d'Ageew et Ageewa ont pour origine la manière dont ces derniers interprètent leurs diagrammes de rayons X. J. YVON.

Paramètres atomiques de Agγ-Cd; PERLITZ H. et AAVAKIVI B. (*Nature*, 1939, **144,** 708-709). — Calcul des paramètres atomiques de Agγ-Cd au moyen de photographies de poudres. Les valeur des intensités calculées par la méthode d'approximations successives sont en bon accord avec celles observées expérimentalement. L. BRÜNINGHAUS.

La miscibilité partielle dans les alliages liquides. Cas du système : Pb-Zn-Sn; MONDAIN-MONVAL P. et GABRIEL G. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7,** 111-119). — Les auteurs ont étudié à la température de 520° la séparation en deux couches d'un alliage ternaire partiellement miscible à cette température : *Pb-Sn-Zn*. On a déterminé la courbe de trouble et le point critique de miscibilité. Certaines anomalies observées permettent de supposer l'existence en milieu liquide de la combinaison Pb_3Sn partiellement dissociée à cette température.

La solubilité du plomb dans l'étain; STOCKBURN A. (*J. Inst. Metals*, 1940, **n° 861,** 33-38). — Détermination du diagramme d'équilibre relatif au système Sn-Pb pour les faibles teneurs en plomb ; la solubilité maximum du plomb dans l'étain est comprise entre 2,0 et 2,1 0/0 en poids. A. MORETTE.

La constitution des alliages du plomb avec de faibles proportions de soufre, de sélénium et de tellure; GREENWOOD J. N. et WORNER H. W. (*J. Inst. Métals*, 1939, **65,** 513-523). — L'examen micrographique, la détermination des points de fusion et la mesure de la résistivité électrique ont été utilisés comme méthodes d'étude. Il apparaît d'abord une solution solide dont les limites sont 0,0001 0/0 de soufre, 0,002 0/0 de sélénium, 0,004 0/0 de tellure au delà de laquelle il se forme un eutectique (métal-composé : SPb, SePb, TePb) dont la composition corrrespond a 0,005 0/0 de sélénium et 0,025 0/0 de tellure. Le sélénium abaisse la résistivité, le tellure l'augmente. A. MORETTE.

Le diagramme du point de transition du système zirconium-titane; FAST J. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 973-983). — Le titane et le zirconium aussi bien dans leur forme hexagonale que dans leur forme régulière forment une série continue de solutions solides avec un point de transition minimum pour le rapport atomique 1 : 1. Pour un alliage de cette composition, le point de transitiou de la modification hexagonale en la modification cubique se place à 545°, c'est-à-dire à une température qui est de plus de 300° inférieure aux températures de transition des composants purs. Le point de transition de Ti pur a été de nouveau déterminé et trouvé égal à 885° ± 10°. Le diagramme des points de fusion du système Zr-Ti présente aussi un minimum qui se place probablement au rapport atomique Ti : Zr = 2 : 1 et à une température d'environ 1575°. (Texte en anglais.) M. MARQUIS

Transformation de l'austénite par refroidissement des alliages fer très pur-carbone; DIGGES T. G. (*Bur. Stand. J. Research*, 1939, **23,** 151-162). — Etudes entreprises pour montrer l'influence de la variation de distribution et de dissolution du carbone dans l'austénite sur le mode et la vitesse de transformation de l'austénite dans les alliages fer très pur-carbone. La transformation d'un grain non uniforme d'austénite se produit souvent à des vitesses différentes dans des régions différentes du même grain. Ces faits sont illustrés par le cas où un grain d'austénite s'est transformé en cémentite, ferrite, perlite lamellaire, troostite nodulaire et martensite. G. LAPLACE.

Ferromagnétisme de l'austénite; TARASOV L. P. et PARKER E. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **56,** 379). — On sait que γ-Fe ou l'austénite n'est pas ferromagnétique Les auteurs viennent cependant d'observer qu'un acier à 1,97 0/0 Ni, 0,86 Cr, 0,35 Mo et 0,28 Mo est ferromagnétique bien qu'il appartienne, d'après l'examen dilatométrique et microscopique, à la phase γ. M. HAÏSSINSKY.

Formation d'une texture fibreuse dans des tiges de cuivre travaillées à froid; VACHER H. C. (*Bur. Stand. J. Research*, 1939, **22,** 651-668). — Le travail à froid de tiges de cuivre monopolycristallines provoque l'apparition d'un axe cristallin cubique ou octaédrique autour duquel les cristaux subissent une rotation. A. MORETTE.

Les changements de structure du cuivre résultant du laminage à froid avec recuit; COOK M. et RICHARDS T. L. (*J. Inst. Metals*, 1940, **n° 859,** 1-15). — Etude microscopique et aux rayons X de la structure d'échantillons de cuivre (teneur : 99,95 0/0 Cu) après laminages à froid et recuits successifs. Tant que l'épaisseur n'a pas diminué de plus de 50 0/0 par laminage, la recristallisation du métal s'opère sans orientation préférentielle; pour une déformation plus importante, on observe, au cours du recuit, une recristallisation avec orientation en chevrons suivant deux directions ou bien il se produit une coalescence de cette structure jumelée suivant une orientation unique. A. MORETTE.

Etude de diffusion interne dans les systèmes cuivre-nickel en poudre comprimée effectuée par mesures de conductivité électrique; HERTZRÜCKEN S. et CHATALOV A. (*Mémoire phys. Ukrainien*, 1938, **7,** 213-230). — Les auteurs étudient la formation des alliages cuivre-nickel pour les températures allant jusqu'à 800° C. La résistance spécifique élevée des systèmes eutectiques artificiels sous pression s'explique par les tensions internes dans les cristaux comprimés, par l'imperfection des contacts et par les vides entre les cristaux particuliers. La diffusion commence à partir de 200° C environ. En chauffant jusqu'à 700° et sous une pression de 12000 atm. on obtient pour les systèmes étudiés des courbes caractéristiques semblables à celles obtenues pour les alliages normaux. La résistance des alliages artificiels étudiés est supérieure à celle des alliages normaux de 30 à 35 0/0 en moyenne. Les courbes qui représentent la concentration des solutions solides en fonction du temps de diffusion à température constante ainsi que celles qui représentent cette concentration en fonction de la température absolue correspondant à un certain moment de la diffusion sont des exponentielles. B. PERRONNE-LUBART.

Théorie de l'essai au choc: influence de la température, de la rapidité de l'effort et de la forme et des dimensions de l'échantillon sur le travail de déformation; MC ADAM D. J. et CLYNE R. W. (*American Soc. materials*, 1938, **38,** 112-134). — But de l'essai de choc : définir l'aptitude d'une pièce métallique à résister à sa destruction en service du fait de sa fragilité. Distinction entre rupture par fragilité et rupture par étirage ; structures correspondantes des cassures (grenue et fibreuse). Rôle de la température. A. MORETTE.

Propriétés élastiques d'un acier chrome-nickel 18/8 soumis à des déformations plastiques; MC ADAM D. J. et MEBS R. W. (*National Bur Standards, Committee Aeronautics*, *Report*, 1939, **n° 670).** — Rela-

tions entre la tension et l'allongement élastique et entre la tension et la déformation permanente. Etude des diagrammes correspondants, détermination de l'hystérésis. A. MORETTE.

Soudure à froid de l'argent. II; VAN DUZEE G. R. et THOMAS J. M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 73-82). — Etude des pressions nécessaires pour souder deux feuilles d'Ag à des températures allant de la température ordinaire à celle du rouge. Ag recuit spectroscopiquement pur se soude à lui-même à la température ordinaire sous une pression de 4,950 kg/cm² pendant 30 secondes. Ag fin à 999,3, montre une aptitude légèrement plus faible à se souder. Pour obtenir de bonnes soudures avec Ag non recuit, il faut faire agir une pression de 9,100 kg./cm² pendant 30 secondes. La température de recristallisation n'apparaît pas comme un facteur important dans ces expériences. G. LAPLACE.

Frottement des métaux purs. Influence des gaz adsorbés. Coefficient de température du frottement; BOWDEN F. P. et HUGHES T. P. (*Proc. roy. Soc. A.*, 1939, **172**, 263-279). — Description d'une méthode pour la mesure du frottement cinétique entre surfaces métalliques débaras sées de l'oxyde et du film de surface habituellement présent; ce nettoyage a pour effet d'augmenter de façon importante (jusqu'à 20 fois) le frottement cinétique par rapport à celui observé pour les mêmes métaux nettoyés à l'air. L'addition d'une trace d'oxygène cause une réduction immédiate du frottement. L'adsorption de H_2 ou N_2 n'a pas ou presque pas d'influence. Bien que le frottement soit réduit par un film simple il semble nécessaire d'avoir des couches polymoléculaires pour obtenir une lubrification effective entre surfacse en mouvement. Le coefficient de température entre métaux propres a été déterminé dans un large domaine de température; pour la plupart des métaux étudiés ce coefficient diminue faiblement mais régulièrement lorsque la température croît. Par ramollissement du métal le frottement peut atteindre des valeurs très élevées. A. GROSS.

Mesure de l'auto-diffusion du cuivre; STEIGMAN J., SCHOCKLEY W. et NIX F. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 605). — Rd-Cu, produit par bombardement neutronique de Zn, a été séparé de celui-ci par dépôt électrolytique sur une cathode en Cu tournant avec une très grande vitesse. La vitesse de diffusion de Rd-Cu dans Cu a été trouvée bien plus faible que celle qui a été extrapolée d'après les diffusion de Si, Al, Zn, Sn et Gl dans Cu. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de gaz à travers les métaux au point de vue chimique; SIMONS J. H. et HAM R. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1137). — On montre que la loi de Fick est une conséquence des lois de l'équilibre chimique existant à l'intérieur d'un métal. Applications et conséquences. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de l'hydrogène à travers le fer à la température ordinaire; DE BOER J. H. et FAST J. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 984-993). — Lorsque des plaques de fer sont mises en contact avec des solutions ayant des valeurs bien déterminées du p_H, il se produit une diffusion de H_2 à travers le fer dans tous les cas où le liquide dissout le fer par suite du dégagement de H_2. On n'observe pas de diffusion si le p_H du liquide est tel qu'il n'y a pas de dégagement de H_2 naissant. Ceci prouve que les atomes de H_2 formés par la réaction chimique peuvent pénétrer dans le fer mais que les ions H_2 que renferment les solutions en sont incapables. En accord avec ces résultats, on a trouvé que les atomes de H formés dans l'hydrogène gazeux au moyen d'une bobine de tungstène incandescente peuvent pénétrer rapidement dans les plaques de fer à la température ordinaire On peut ainsi faire le vide dans un récipient ayant une paroi en fer et rempli de H_2 Comme H_2 ne peut diffuser à travers le fer que du côté où les atomes sont produits, il s'accumule de l'autre côté de la paroi de fer et la diffusion a lieu contre une atmosphère d'hydrogène de n'importe quelle pression. (Texte en allemand.) M. MARQUIS.

La diffusion de l'hydrogène à travers du cuivre exempt d'oxygène; HAM W. R. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1137). — La vitesse de diffusion de H_2 à travers Cu spectroscopiquement pur suit, entre 450° et 1050° C la loi $V = Ap^y T^z e^{-b/T}$, où p est la pression, T la température absolue, A et b sont les constantes, $z = 0{,}5 \pm 0{,}2$ $y = 0{,}50 \pm 0{,}01$. Or, on sait qu'en présence d'impuretés $y = 0{,}8$. L'élimination d'impuretés rend donc les isothermes de diffusion normales, même à basse température, comme on l'a déjà observé pour Fe et Ni. M. HAÏSSINSKY.

La diffusion de l'oxygène dans le cuivre; RANSLEY C. E. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 537-561). — Etude du mécanisme de désorption de l'oxygène du cuivre chauffé dans le vide, dans l'oxyde de carbone et dans l'hydrogène. Dans l'oxyde de carbone, l'élimination de l'oxygène se fait par un effet de surface; la vitesse du phénomène est limitée par celle de la diffusion de l'oxygène de l'intérieur du métal vers l'extérieur et non par la pression propre de l'oxyde de carbone. L'apparition de la fragilité du cuivre chauffé dans l'hydrogène est due à la pénétration de ce gaz dans le métal, contrairement à ce qni a lieu pour l'oxyde de carbone qui, lui, ne s'y diffuse pas. La désoxydation du cuivre sera donc pratiquée dans ce dernier gaz exempt d'hydrogène si l'on veut éviter l'altération dc ce métal au cours de l'opération. A. MORETTE.

Sur la diffusion par des surfaces de cuivre polies ou corrodées; CRAMER H. (*Ann. Physik*, 1939, **34**, 237-249). — La méthode d'investigation utilise les interférences électroniques. L'auteur a déposé par pulvérisation dans le vide, des couches polycristallines d'or sur des surfaces de cuivre polies ou corrodées, et étudié la diffusion de l'or dans le cuivre; après un chauffage de 150-500° C, l'or diffuse dans le cuivre en formant un alliage. La structure polycristalline est conservée; pour des couches d'or d'épaisseur inférieure à $2 m\mu$ la diffusion se révèle à des températures plus élevées lorsque la surface du support est polie: au-dessous de cette épaisseur, aucune différence entre le cas d'un support poli et celui d'un support corrodé. Sur l'argent entre 20 et 500° C, aucune variation par diffusion des constantes de réseau n'est décelable. Les couches de zinc montrent toujours par chauffage à 300° C, même dans le vide. une oxydation notable, le cuivre diffuse fortement dans la couche de OZn. A la température ambiante, aucune diffusion n'a pu être mise en évidence sur des surfaces métalliques polies ou corrodées; dans les recherches de Fick et ses collaborateurs, peut-être la disparition des interférences a-t-elle été influencée par un dépôt de carbure d'hydrogène. J. SAVORNIN.

Sur les métaux des terres rares; KLEMM W. et BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 264-269). — Mesure des constantes réticulaires et de la susceptibilité magnétique du praséodyme et du néodyme. A. MORETTE.

Densité des métaux des terres rares; BOMMER H. et HOHMANN E. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 268-272). — Mesure directe et calcul, après étude aux rayons X, de la densité et du volume atomique de l'europium, du dysprosium, de l'ytterbium et du samarium. A. MORETTE.

Méthode électrique pour l'obtention du point final dans le test au jet pour la détermination de l'épaisseur d'un métal recouvrant un autre métal; Lindsey A. J. et Terrett L. E. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 288-290). — Dans ce test, il est particulièrement malaisé de déterminer à l'œil nu l'instant exact où la couche du métal superficiel est enlevée, surtout dans le cas où les deux métaux présentent des teintes analogues. La méthode décrite permet de déterminer avec précision cet instant. L. SAUVE.

Influence de quelques additions spéciales sur certaines propriétés de la fonte; Bastien P. et Guillet L. fils (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 149, 222, 271). — Influence d'additions de cobalt, titane, bore et cérium sur les fontes ; les deux premiers sont des graphitisants, les deux autres sont des blanchissants à la solidification et interviennent à très petites doses surtout en ce qui concerne le cérium. A. MORETTE.

Influence des éléments alliés sur la cristallisation du cuivre. II. Additions importantes et rôle joué par la constitution des alliages; Northcott L. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 579-610). — Etude de l'influence de l'aluminium, du magnésium, du manganèse, du nickel, du phosphore, du plomb, de l'étain et du zinc sur la croissance en longueur des cristaux de cuivre. Les alliages ont été fondus dans des moules conçus de façon à provoquer la cristallisation suivant une seule direction. L'allongement du cristal est favorisé par la fusibilité à température fixe de l'alliage et par certains types de structure. A. MORETTE.

Vitesse d'oxydation des aciers déterminée par les couleurs d'interférence des films d'oxydes; Mc Adam D. J. et Geil G. W. (*Bur. Stand. J. Research*, 1939, **23**, 63-124). — Par l'emploi des couleurs d'interférence, on a étudié la variation de l'épaisseur du film d'oxyde en fonction de la température et du temps. La vitesse moyenne d'oxydation varie directement comme une forte puissance (23 à 60) de la température absolue. L'épaisseur du film, pour un temps d'oxydation constant, s'accroît rapidement avec la température absolue. L'influence accélératrice de la température est prédominante par rapport à l'influence retardatrice de l'augmentation d'épaisseur du film. On a comparé différents aciers, et, au moyen de diagrammes à trois dimensions, on a étudié l'influence des éléments de ces aciers.

G. LAPLACE.

Etudes de ternissage. La méthode de réduction électrolytique pour l'analyse des films sur les surfaces métalliques; Campbell W. E. et Thomas U. B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 309-330). — Description d'une méthode d'analyse des pellicules qui ternissent les métaux par réduction électrolytique à la cathode. Cette méthode permet d'effectuer des mesures rapides et soignées de films d'oxyde sur du Cu depuis des épaisseurs de couches monomoléculaires jusqu'à 1000 Å ; elle est utile pour la réduction des pellicules d'oxyde et de sulfure sur Cu et Ag. On se sert de ce procédé pour mesurer les films d'oxyde sur le Cu fraîchement réduit après une exposition de 1/2 heure à l'air. Ces films ont une épaisseur de 10 à 20 Å. G. LAPLACE.

Oxydation sélective des alliages d'aluminium; Dobinski S. et Niesluchowski M. (*Nature*, 1939, **144**, 510-511). — Des expériences effectuées sur des alliages d'Al ont montré que l'oxydation sélective à leur surface se produisait avec une très grande facilité. Un alliage à 99,8 0/0 d'Al et 0,2 0/0 de Gl oxydé à 630° C, donne le spectre de diffraction d'électrons de OGl pur. Pour un alliage à 3 0/0 de Gl, la température d'oxydation nécessaire pour obtenir une couche de OGl pur est de 500° C. Un alliage à 0,03 0/0 de Mg chauffé 12 h. entre 650° et 660° C donne un film de OMg. Ce phénomène proviendrait de ce que la chaleur d'oxydation de Al est beaucoup plus grande que celle de Gl et de Mg, et O_3Al_2 formé serait réduit ensuite par Gl ou par Mg pour donner les oxydes correspondants. G. LAPLACE.

Mécanisme de la corrosion du thallium; Plank E. et Urmanczy A. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 158-164). — Courte étude théorique et expérimentale concernant l'action de l'oxygène et l'action de l'eau sur le thallium. A. MORETTE.

L'effet des réactions cathodiques sur la corrosion des métaux du point de vue de la théorie de la cellule locale; Müller W. J. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 349-379). — Discussion sur la théorie de la corrosion, dite de la cellule locale de surface, portant sur une période de plusieurs années, et appuyée sur des expériences sur la passivité et la corrosion des métaux. Cette théorie donne une interprétation plausible du problème de la corrosion. On rappelle brièvement le développement expérimental et théorique des idées, ainsi que les résultats obtenus actuellement sur la corrosion des métaux, et en particulier sur l'effet des réactions cathodiques des cellules locales. G. LAPLACE.

Observations sur les propriétés d'un acier se corrodant sous contrôle cathodique dans les terrains; Denison I. A. et Darnielle R. B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 253-268). — Des observations et des mesures ont été effectuées dans des sols ayant des propriétés chimiques et physiques très différentes. La corrosion de l'acier se manifeste par une légère variation du potentiel de l'anode, avec le courant envoyé et avec le temps, en relation avec la variation de potentiel de la cathode. Le potentiel de la cathode tend vers le potentiel de l'électrode d'oxygène, et le potentiel de corrosion devient sensiblement constant après quelques jours dans la plupart des terrains. Les relations linéaires entre le courant maximum en court-circuit, le courant au potentiel de corrosion et la perte de poids des anodes de la cellule à corrosion montrent que l'action corrosive des sols peut-être indiquée par les mesures de maximum de courant produit par la cellule. Il se forme une membrane entre l'anode et la cathode, et sa position est influencée par les divers facteurs de la corrosion. G. LAPLACE.

Action des vapeurs sur les métaux; Dubrisay R. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1549-1557). — Etude de l'action des vapeurs de soufre sur le mercure et sur le cuivre, d'une part, des vapeurs d'iode sur le cuivre et l'argent d'autre part. Explication des figures géométriques obtenues dans certains cas (plaque percée d'un petit orifice central, etc.) en admettant que les phénomènes d'adsorption se manifestent d'une façon particulière aux points des solides adsorbants où la courbure est grande, des points privilégiés devenant alors des centres d'émission de vapeur. H. GUÉRIN.

Recherches préliminaires sur l'action de l'eau sur les tubes de cuivre; Tronstad L. et Veimo R. (*J. Inst. Métals*, 1940, n° **860**, 17-32). — Etude de la corrosion du cuivre par l'eau dans des canalisations ; rôle primordial de l'oxygène et du gaz carbonique. Une addition convenable de chaux dans l'eau diminue l'attaque du métal. A. MORETTE.

Application des mesures électrochimiques à l'étude de la corrosion de l'acier inoxydable-18/8; Brown R. H. et Mears R. B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 467-474). — Le principal effet du chlo-

rure ferrique (qui favorise la corrosion de l'acier 18-8) est de réduire la polarisation cathodique ; il a peu d'action sur la polarisation anodique. B. VODAR.

Etude électrochimique de la corrosion du fer peint ; HARING H. E. et GIBNEY R. B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 293-307). — La valeur protective d'environ 50 peintures différentes a été déterminée à l'aide de la méthode électrochimique déjà décrite (ID. *Ibid.*, 1936, **69**, 169) basée sur la mesure de la variation de potentiel du fer avec le temps lorsqu'il est immergé 24 heures dans l'eau. L'interprétation des courbes temps-potentiel, inscrites automatiquement, est facilitée lorsque l'expérience se fait dans une atmosphère d'azote. Les résultats obtenus par la méthode électrochimique ou potentiométrique sont comparables à ceux atteints par exposition des échantillons pendant un an à l'extérieur. G. LAPLACE.

Quelques expériences montrant les variations de réactivité en direction des cristaux simples de cuivre ; GWATHMEY A. T. et BENTON A. F. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 113-120). — Etude de la variation de la réactivité des surfaces préparées parallèles aux différents plans cristallins d'un cristal simple de Cu. En partant d'un cristal simple en forme de sphère immergé pendant 4 heures dans le Hg puis séparé par évaporation du Hg dans le vide, on obtient de remarquables spectres de rayons X. On étudie l'influence des gaz dissous tels que O_2, H_2 et CO_2 sur les spectres produits par la corrosion du Cu par les liquides et on montre l'importance des variations de réactivité des surfaces parallèles aux différents plans cristallins dans le problème de la corrosion. G. LAPLACE.

Etudes électrochimiques de la corrosion de l'acier et du magnésium dans les solutions partiellement inhibées ; BENSON L. J., BROWN R. H. et MEARS R. B. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 269-279). — La méthode dite des courants internes d'examen des réactions anodique et cathodique déjà utilisée pour les études de corrosion de l'acier pur et de l'aluminium a été appliquée à l'acier ordinaire et au magnésium dans des solutions salines partiellement inhibées. Dans les solutions de chlorures neutres contenant du CO_3K_2 la corrosion de l'acier est assez grande à l'anode. De même, dans ces solutions contenant FNa, le Mg se corrode fortement à l'anode. De plus, dans cette dernière solution un accroissement de la teneur en FNa accroît la différence de potentiel entre les éléments locaux sur le Mg. G. LAPLACE.

Contribution à l'étude des propriétés de résistance à la corrosion des aciers au chrome et au manganèse ; DE SY A. (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 389-399). — La résistance à la corrosion de l'acier au Cr-Mn est inférieure à celle de l'acier austénitique au Cr-Ni et même à celle de l'acier ferritique au Cr. Etude de la corrosion intercristalline par la solution SO_4H_2 10 0/0 et SO_4Cu 10 0/0 des aciers 18/8 Cr-Mn, 15/9 et 15,12 Cr-Mn avec ou sans Ni, la présence de ferrite dans ces aciers diminue considérablement l'attaque. A. MORETTE.

Les journées de la lutte contre la corrosion (Paris, 13 au 23 novembre 1938). LASNERET J. (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 165, 212, 299).

Une théorie de la passivité du chrome ; RYAN M. A. et HEINRICH H. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 121-136). — Nouvelle théorie basée sur la structure électronique du Cr. Selon cette théorie et selon les expériences effectuées dans le but de la confirmer, les matières oxydantes accélère la passivité, grâce aux atomes d'oxygène qui peuvent remplacer ceux de Cr. S agit également dans le même sens, tandis que les acides minéraux détruisent la passivité. G. LAPLACE.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES. ADSORPTION. COLLOIDES

Expériences de cours et de travaux pratiques sur les solutions superficielles ; DUNKEN H. (*Z. phys. Chem.*, 1939, **43 B**, 240-244). — On indique un certain nombre d'expériences connues ou inédites : solutions superficielles d'acide oléique sur l'eau ; solution d'acide stéarique à l'interface eau-hexane etc. Pour l'acide stéarique, la solution est visible à l'aide de talc pendant quelque temps ; elle disparaît ensuite par formation d'une solution d'acide dans l'hexane. E. DARMOIS.

Viscosité de systèmes bi-dimensionnels ; BOYD E. et HARKINS W. D. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1131). — La relation entre la viscosité σ de couches monomoléculaires d'acides et d'alcools sur des solutions aqueuses et la pression f est donnée par l'équation :

$$\log \sigma^- = \log \sigma_0 + Kf$$

Quelques cas particuliers sont considérés. La valeur calculée de K est 0,058, tandis que la valeur observée varie entre 0,022 et 0.076 lorsque le nombre d'atomes de C des acides varie de 14 à 20. M. HAÏSSINSKY.

La production de substances et de films métalliques d'argent, de platine ou de palladium optiquement actifs au moyen de la lumière polarisée circulairement ; GHOSH J. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 51-62). — On sait que la photosynthèse asymétrique (Kuhn, 1930) requiert 1° un rayonnement de longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption caractéristique de la liaison électronique asymétrique et, 2° l'existence de dichroïsme circulaire au voisinage de cette bande. L'auteur a déterminé la dispersion rotatoire et l'ellipticité de dichroïsme d'une solution $n/20000$ de chlorophylle α dans l'acétone, ainsi que l'anisotropie induite par un rayonnement circulaire lévogyre (ultra-violet) dans des sols photosensibles d'acide tungstique, de borate cérique, d'acide vanadique et de tungstate chromique. Dans le visible, la réduction photochimique de VO_3Na par l'acide tartrique conduit à un complexe tartrique de V^{IV}, optiquement actif et dichroïque, qui photocatalyse la réduction du persulfate avec des vitesses différentes suivant le signe optique de l'acide tartrique et le sens de la lumière circulaire employés. Méthode de préparation (par évaporation cathodique) de miroirs d'argent déposés sur des lamelles de microscope. Ces films, épais de 0,3 μ sont convertis en ClAg et irradiés jusqu'à coloration violette. Une nouvelle irradiation, par une lumière circulaire fait apparaître dans ces films le dichroïsme circulaire et une activité optique considérable. Cette double propriété persiste lors du développement en IAg et même par remplacement de Ag par Pt ou Pd. M. GRANDPERRIN.

Sur les différents régimes de prélèvement des lames polymoléculaires d'acide stéarique (lames de Langmuir) ; DENARD L. (*J. Chim. Phys.*, 1936, **36**, 210-217). — On a étudié des lames de Langmuir formées de couches d'acide stéarique étalé sur ClH $n/100$ à différentes pressions, de façon à déterminer l'influence de la pression et de la concentration superficielle sur le taux de prélèvement sans modifier la composition du support aqueux. Les différentes formes de l'acide stéarique à l'état cristallin ont été retrouvées à deux dimensions dans ces films. Y. MENAGER.

Orientation d'atomes et molécules sur des pellicules extrêmement minces; Germer L. H. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 605). — On a examiné par diffraction électronique les pellicules de diverses substances organiques, de Gl à Au, produites par vaporisation dans le vide sur des supports organiques. Dans tous les cas on a observé la formation de vrais cristaux à 3 dimensions. En général, les composés ioniques forment des cristaux plus grands que les métaux.

M. HAÏSSINSKY.

Influence des films de substances tensio-actives sur la vitesse d'évaporation de solutions; Salarenko S. I. et Baranov M. K. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 271-277). — Etude de l'influence des pellicules monomoléculaires de l'alcool cétylique, des acides oléique, palmitique et laurique sur la vitesse d'évaporation des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et l'influence des pellicules de l'alcool cétylique et de l'acide oléique sur l'évaporation du chloroforme en solution aqueuse. On a constaté que l'alcool cétylique seul abaisse considérablement la vitesse d'évaporation de l'eau et des solutions aqueuses de ClH. La vitesse d'évaporation du chloroforme est abaissée aussi bien par des films d'alcool cétylique que par l'acide oléique.

M. DOBINE.

Evaporation de films moléculaires édifiés sur métaux; Gregg S. J. et Widdowson E. E. (*Nature*, 1939, **144**, 666-667). — D'utiles résultats peuvent être obtenus en soumettant à un vide élevé des films moléculaires édifiés sur métaux; on détermine par cette méthode les coefficients de condensation des acides stéarique et arachidique, et la teneur en acide libre de films de savons au baryum.

L. BRÜNINGHAUS.

Cohésion latérale dans les monocouches de protéines; Fourt L. (*J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 887-899). — Introduction théorique à la mesure de la viscosité et de l'élasticité superficielles des couches minces au moyen de systèmes oscillant dans cette pellicule. Applications et mesures sur diverses protéines; dans ce cas, tout au moins le p_H du liquide sous-jacent a une influence marquée sur les deux valeurs mesurées. Examens quantitatifs de l'épandage des monocouches.

P. HENRY.

Etude des propriétés des oléates de métaux bivalents. I; Bhatnagar S. S., Kapur P. L. et Hussain A. (*Proc. Indian Acad. Sc.*, 1939, **9**, 143-158). — Divers échantillons d'oléates de magnésium et de zinc ont été préparés en modifiant les teneurs en électrolyte et en savon monovalent. L'analyse des échantillons ainsi préparés montre que le métal et l'acide ne sont pas présents en rapport stoechiométrique, sauf pour l'oléate de zinc obtenu par chauffage à reflux de poudre de zinc et d'acide oléique. Cet échantillon d'oléate de zinc fond à 85°,5 C, alors que les autres échantillons fondent plus bas. Des résultats semblables ont été obtenus pour l'oléate de magnésium. On peut admettre que ces variations sont dues à l'adsorption de divers ions par le savon métallique formé. De l'étude de propriétés physiques examinées : solubilité, tension superficielle, viscosité, conductivité électrique, pouvoir rotatoire magnétique, etc., on déduit que l'oléate de magnésium a un comportement différent de celui de zinc. Or, Riedel (*Koll. Z.*, 1934, **69**, 185; cf. 1935, 320 **P. C.**) avait admis que les savons ne peuvent pas être traités comme des électrolytes colloïdaux mais plutôt comme des gels. Selon les auteurs, les différences entre les oléates de magnésium et de zinc font plutôt penser que l'oléate de zinc se comporte comme un gel, alors que celui de magnésium agit comme un électrolyte colloïdal.

R. FREYMANN.

Propriétés électriques des couches multiples; Goranson R. W. et Zisman W. A. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 492-505). — Etude faite sur l'acide stérique et différents stéarates placés sur des matériaux isolants. On conclut que les charges des couches multiples proviennent de l'adsorption des ions de la couche inférieure sur les groupes carboxyle de la monocouche flottante de stéarate. Avec une couche inférieure de Ca comme support par exemple le premier stade du processus est une conversion de l'acide stéarique en stéarate de Ca et cette réaction est fonction du p_H de la sous-couche et par suite du degré d'ionisation de l'acide stéarique. Le stade suivant est représenté par une adsorption des ions de Ca sur les groupes carboxyle du stéarate de Ca qui se trouvent le long de la monocouche dans le processns de couchage. Les charges des couches multiples X (film déposé à la trempe et au retrait) résultent ainsi des distributions en volume des ions positifs adsorbés, ces ions pouvant induire un nuage d'ions négatifs dans leur voisinage ce qui dans certaines conditions de taille et de valence des ions négatifs peut conduire à des films humides électriquement neutres. Avec certains types de films mixtes (dans lesquels la proprotion d'acide stéarique présent est appréciable) la vitesse du processus de couchage devient un facteur important dans la détermination du type de film X ou Y (film déposé uniquement à la trempe) produit, et dans ces cas une trempe rapide et la vitesse de retrait peuvent neutraliser une charge de couche multiple. Dans le couchage des couches multiples X on a observé qu'après le dépôt de 500 couches environ, le champ électrostatique répulsif de la couche multiple ayant atteint une certaine valeur, la portion supérieure de la sonde immergée a un aspect argenté qui se déplace vers le bas en augmentant le nombre de trempes, le film n'adhère pas à la couche au-dessus de cette portion. Ce champ électrostatique répulsif montre la limite d'épaisseur des couches multiples X sur les isolants. Dans certains cas la couche extérieure des couches multiples prolongées dans des solutions exemptes de films s'inverse et adsorbe les ions de la solution, ce qui peut fournir dans les films humides et les autres des couches multiples chargées électriquement.

A. GROSS.

Quelques propriétés électriques des dépôts en couches de stéarate de calcium; Zahl P. A., Haskins C. P., Gallagher D. M. et Buchwald C. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 308-312). — Description d'une méthode pour la détermination de la résistance et de la capacitance de couches monomoléculaires de stéarates alcalins en présence d'une solution aqueuse de Cl_2Ca ou de SO_4Cu. Les résultats dépendent de la solution employée, et à cause de cela il est impossible de les comparer avec ceux de Race et de Reynolds (méthode directe où le contact avec le film monomoléculaire est assuré au moyen d'une goutte de mercure de dimensions bien déterminées).

B. VODAR.

Caractéristiques électriques de films moléculaires; Norton F. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3162-3168). — On peut appliquer des potentiels de surface sur des films multiples de stéarate du type X ou du type Y en appliquant la différence de potentiel lorsque les films sont dans un milieu conducteur tel que de l'air ionisé par du polonium. Lorsqu'on interrompt la différence de potentiel, les films perdent leur charge suivant une exponentielle. Le nombre de coulombs représentés par la surface de la courbe de décharge enregistrée automatiquement concorde avec l'équation de Langmuir qui calcule le potentiel résultant des charges de surface. La lente perte de charge des films X maintenus dans l'air ordinaire peut être expliquée par la conductivité électrique naturelle de l'air. On trouve qu'il existe des potentiels de surface sur des

films X de stéarate de calcium déposés sur des surfaces de verre. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes sur la gélification et la formation de pellicules. II. Etude de pellicules argileuses; HAUSER E. A. et LE BEAU D. S. (*J. phys. Chem.*, 1989, **43**, 1036-1048). — Formation et étude des propriétés de pellicules d'argile ayant une individualité physique et mécanique propre, nommées « alsifilm » (*ALuminum SIlicate FILM*). Influence de la taille des particules, de la température, des électrolytes, de l'eau. Photographies de ces pellicules et schémas de structures.
P. HENRY.

Contribution à l'étude sur l'adsorption due à une substance insoluble qui se forme au sein de la solution du corps à adsorber; ROSSI G. et RAGNO M. (*Ann. Chim. App.*, 1939, **29**, 135-146). — Etude de l'action adsorbante du CO_3Ca sur des solutions de quelques colorants : violet de méthyle, rouge congo, orangé II, soit en produisant le carbonate par double échange entre Cl_2Ba et CO_3Na_2 au sein de la solution des colorants, soit en ajoutant le colorant au CO_3Ba déjà formé. Les résultats obtenus dans les 2 cas diffèrent notablement et tendent à confirmer l'hypothèse que les 2 adsorptions sont essentiellement différentes : la première étant une adsorption en profondeur et la seconde une adsorption superficielle.
M. MARQUIS.

Adsorption du bleu de méthylène par le palmitate de sodium solide (forme fibreuse); MC BAIN J. W., MC DOWELL J. M. et WORDEN M. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2540-2544). — Le palmitate de sodium sous forme de fibres adsorbe une même quantité de bleu de méthylène, que la matière colorante soit ajoutée aux fibres formées ou qu'elle soit ajoutée aux fibres en formation. Il s'en suit que l'adsorption est un phénomène de surface qui intéresse les fibres cristallines primaires ultramicroscopiques et excessivement fines. Après une semaine, le poids et le nombre de molécules de colorant adsorbé dépassent le poids et le nombre de molécules de palmitate de sodium. Puis l'adsorption diminue et, après un an, n'est plus que le 1/3 de ce qu'elle était ; ce n'est cependant pas une valeur finale qui est atteinte, puique les fibres ont encore moins de 100 Å de diamètre. La solubilité des fibres formées à partir de solutions concentrées est d'abord légèrement plus grande que celle des fibres formées en solution diluée, mais toutes deux diminuent de la même façon dans des temps égaux. L'alcalinité de cette forme de solide est beaucoup plus grande que celle de solutions de savon et 10 fois plus grande pour un solide 1 *n* que pour un solide 0,05 *n*.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur l'adsorption équivalente des anions et des cathions; DE BROUCKÈRE L. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 326-328). — Des expériences sur l'adsorption du chlorure de Cu par SO_4Ba montrent que le rapport entre les nombres d'équivalents de Cl et de Cu adsorbés par gramme de SO_4Ba tend vers 1 lorsqu'on augmente le nombre de lavages. Y. MENAGER.

Adsorption de cathions sur le charbon platiné dans une atmosphère d'hydrogène; PETROV S., BURSTEIN R. et KISSELEVA P. (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 59-66). — Les mesures effectuées montrent que sur un charbon fortement activé les cathions sont d'autant moins adsorbés que leur valence est plus élevée (ordre $K^+ < Ba^{++} < La^{+++}$). Avec un charbon légèrement activé on a au contraire l'ordre $K^+ > Ba^{++} > La^{+++}$. L'ordre observé dans le premier cas serait dû à un effet d'ultraporosité.
(Texte en anglais.) J. LENOIR.

Théorie statistique de l'adsorption des molécules diatomiques; CHANG T. S. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **169**, 512). — Etude théorique de molécules du type B_2 sur une surface solide ayant des propriétés réticulaires. On suppose que les molécules sont soit adsorbées par les deux bouts, soit dissociées en atomes *B* par l'adsorption. On laisse de côté par conséquent le cas où les molécules seraient adsorbées par un bout seulement. On tient compte des interactions entre molécules adsorbées, mais on néglige toute action entre les molécules adsorbées et les molécules du gaz environnant. Comparaison avec les résultats obtenus pour un gaz monoatomique par Fowler et par Peierls.
J. YVON.

La surface spécifique des poudres fines; LEA F. M. et NURSE R. W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 277-283). — Comparaison entre les méthodes de Wagner, d'Andreasen et de perméabilité à l'air pour l'estimation de cette surface. La dernière méthode semble plus avantageuse parce que plus rapide.
L. SAUVE.

Sur l'apparition d'une coloration dans l'adsorption sur une substance superficiellement activée. Analogie entre l'effet de l'adsorption et la formation de complexes; WEITZ E. et SCHMIDT F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1740-1742). — L'adsorption des halogénures de triphénylméthyle en solution dans C_6H_6 ou $CHCl_3$, sur gel de silice ou O_3Al_2 activée (selon méthode de chromatographie) donne à la partie supérieure une couche colorée. Observations analogues avec les dihalogénures de tétraryl-*p*-xylylène et avec triarylamines ou diarylamines + peroxyde de benzoyle, sur gel de silice. Ces résultats établissent une analogie frappante entre l'adsorption et la combinaison chimique (formation des complexes). J. LENOIR.

Adsorption de la vapeur d'iode par les poudres; HAMAKER H. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 903-916). — Suivant une méthode décrite par de Boer (*Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam*, 1938, **31**, 906), des échantillons de poudres calcinées dans le vide ont été exposés à des vapeurs d'iode. L'iode est adsorbé à la surface de la poudre et la quantité adsorbée est déterminée par un simple titrage chimique. Les observations ont été faites avec $(CO_3)_2SrBa$ obtenue en précipitant une solution renfermant un mélange de nitrates de Ba et Sr par $CO_3(NH_4)_2$. L'adsorption n'est pas modifiée par chauffage à l'air ou dans CO_2 à 150°, mais elle est fortement réduite si on augmente la température jusqu'à 400°. Le chauffage à 400° dans un mélange sec de N_2 et H_2 a peu d'influence mais en présence de vapeur d'eau, il y a une diminution nette de l'adsorption. Le broyage de la poudre dans un broyeur à boulets produit une augmentation de l'adsorption. L'adsorption augmente avec le nombre de boulets et le temps de broyage. (Texte en anglais.)
M. MARQUIS.

Adsorption de l'hydrogène par le cuivre dispersé dans la chaux; LEWIS J. R., HOFER L. J. E. et WHITEHEAD H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3580-3583). — On a déterminé sous 650 mm. et pour diverses températures l'adsorption de H_2 sur OCa pur et sur Cu dispersé dans OCa. Le deuxième adsorbant est meilleur que le premier pour H_2. En général, l'adsorption activée de H_2 sur OCa et sur Ca dispersé dans OCa ressemble à l'adsorption de H_2 sur OMg et sur Cu dispersé dans OMg.
Mme RUMPF-NORDMANN.

Dégazage du palladium ayant adsorbé de l'hydrogène; BENNETT F. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2683-2687). — On a pu faire adsorber de l'hydrogène par du palladium par une méthode électrolytique de telle manière que le rapport H/Pd soit égal à 0,698, valeur qui concorde bien avec les données expérimentales existant sur ce sujet. On montre que dans les limites des erreurs possibles, la majeure partie de H_2 adsorbé par un échantillon de Pd massif est évacuée

par dégazage dans le vide à une température qui peut n'être que 300°. Au-dessous de cette température, le dégazage a lieu également, mais à des vitesses beaucoup moindres et sans doute moins complètement. Un dégazage prolongé jusqu'au P. F. de Pd ne donne qu'une libération ultérieure d'hydrogène infime. L'hypothèse de Gillespie et Galstaun, suivant laquelle des échantillons de noirs de palladium sont suffisamment dégazés par un traitement à 650°, puis entre 200 et 300°, est donc correcte. Mme RUMPF-NORDMANN.

Détermination de l'absorption d'hydrogène par des fils de platine ou de ses alliages; ADADUROV J. E. et PEWNY N. J. (*J. Chim. Phys. Russe*, 1938, **12**, 451-455). — Méthode spectroscopique de détermination des quantités d'hydrogène absorbé par des petites quantités de platine ou ses alliages, la pression de l'hydrogène étant 1-2 mm de mercure. On a trouvé que 1 g. de platine absorbait approximativement 0,0053 cm³ à 0,0055 cm³ d'hydrogène; la quantité absorbée était proportionnelle aux pertes de platine dans le procédé d'oxydation d'ammoniac par contact. M. DOBINE.

Etudes d'adsorption sur l'émail, la dentine et l'os; LE FEVRE-MANLY M. et LÉVY S. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2588-2590). — Etude quantitative de l'adsorption de l'ion phosphate par l'émail, la dentine et l'os pulvérisés. Les tissus adsorbent le phosphate radioactif contenu dans du phosphate acide de sodium (de teneur variable en P radioactif) dissous dans l'éthylène glycol, suivant l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Le pouvoir adsorbant de la dentine est le même à peu près que celui de l'émail, alors que celui de l'os est sept fois plus grand que celui de l'émail. Mme RUMPF-NORDMANN.

Etudes sur le vieillissement et la coprécipitation. XXIX. Vieillissement de l'hydroxyde ferrique en milieu ammoniacal, avec ou sans ions bivalents; KOLTHOFF I. M. et OVERHOLSER L. G. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 909-922). — Etude de l'action d'ions bivalents (Zn, Co, Ni, Mg, Ca) en fonction du temps, sur l'ortho $(OH)_3Fe$ formé en milieu ammoniacal; dans certains cas il y a adsorption, par formation de ferrite, lente à froid, rapide à 98° C et inhibition du vieillissement de l'hydroxyde; dans certaines conditions le rapport $\frac{OMe}{O_3Fe_2}$ adsorbé dépasse 3. En l'absence d'ions il y a diminution du pouvoir adsorbant, variable avec les concentrations en hydroxyde et base. P. HENRY.

Structure de la couche d'adsorption et l'adhérence des particules microscopiques; VAN BUZAGH A. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1003-1014). — Mesure de la force d'adhérence de particules microscopiques par détermination de l'inclinaison limite d'une plaquette, de même nature que les particules retenant juste les particules sédimentées à sa surface, au sein même du liquide. Cette adhérence n'est pas une force gravitationnelle mais une force d'adsorption mettant en jeu la couche superficielle et en liaison étroite avec les propriétés lyophiliques de la substance. Pour une dimension donnée des particules l'adhérence spécifique est fonction du liquide, mais caractéristique de la structure chimique de la particule, et réciproquement pour une structure donnée elle représente une dimension caractéristique. Essais avec différentes particules (quartz, verre, SO_4Ba, calcite) dans différents milieux aqueux et organiques, en présence ou non d'électrolytes. P. HENRY.

Recherches expérimentales et théoriques sur la vitesse de sorption des gaz par des corps poreux; WICKE E. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 295-313). — L'auteur considère que c'est dans les micropores (diam. 10^{-7} cm.) que la sorption a lieu, les macropores (diam. 10^{-4} cm) n'étant que les voies d'accès des gaz aux micropores intérieurs. Les expériences ont porté sur du charbon actif ou des gels de SiO_2 en contact avec CO_2 et à des pressions de 1 à 100 mm. La sorption et la désorption, lorsque l'atmosphère est stable, sont régies assez exactement suivant ces 2 formes respectives :

$$\frac{n\,(t)}{n\,(\omega)} = 1 - \frac{6}{\pi_2} \cdot \Sigma_{v=1}^{\omega} \frac{1}{\nu_2}\, \mathbf{e}^{-v_2\tau} \quad \text{et}$$

$$\frac{n\,(o) - n\,(t)}{n\,(o)} = 1 - \frac{6}{\pi_2}\, \Sigma_{v=1}^{\omega} \frac{1}{\nu_2}\, \mathbf{e}^{-v_2\tau}$$

τ étant égal à $\frac{\pi_2 . D_i}{R_2 A} . t$

Dans ces formules $n(t)$ désigne la quantité adsorbée au temps t; D_i, le coefficient du gaz (CO_2) à l'intérieur des grains; A, l'adsorbabilité; R, le rayon des grains considérés comme sphères. Lorsque l'atmosphère est celle d'un courant de N_2 contenant CO_2 l'auteur n'a pu obtenir que des formules approximatives. Celle pour la désorption est :

$$C/C = \frac{1}{2}\, \mathbf{e}^{K_d \cdot \frac{v}{e}(t - t_{50})}$$

ou ν désigne la vitesse du courant (de 1,0 à 25 cm./sec.); l, longueur des couches (18 à 144 cm.) et K_d une constante. M. CATOIRE.

Influence de la formation des micelles sur la flottation; WARK E. E. et WARK I. W. (*Nature*, 1939, **143**, 856-857). — On montre qu'il y a une corrélation étroite entre la formation des micelles et l'arrêt de la flottation. L. BRÜNINGHAUS.

Caractéristiques du mouillage de surfaces solides recouvertes de pellicules adsorbées; BARTELL F. E. et BRISTOL K. E. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 86-101). — L'énergie superficielle d'un solide propre est immédiatement modifiée par la pellicule d'adsorption au contact d'une atmosphère. P. HENRY.

Ultrafiltration. IV; AMAT M. et DUCLAUX J. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 256-262). — Résultats obtenus par ultrafiltration sur carborundum d'un certain nombre de solutions colloïdales minérales, synthétiques, naturelles ou de préparations biologiques. 1° Colloïdes minéraux (sulfure d'As, hydrate ferrique. Au colloïdal, cobalticyanure de Cu, ferrocyanure de Cu, bleu de Prusse) : le filtre permet de déterminer la grosseur micellaire avec plus de facilité et de rigueur que l'ultrafiltre ordinaire. 2° Colloïdes synthétiques (rouge Congo, Trypanblau, Trypanrot, polystyrolène) ; on arrive à une filtration normale. 3° Colloïdes naturels et dérivés (acétate de cellulose, gélatine, savons, digitonine, ovalbumine) : le filtre donne des renseignements sur la forme des molécules et montre que la gélatine possède encore une structure de gel à des concentrations de l'ordre de 1/100.000. 4° Colloïdes biologiques (lait) : le filtre permet la récupération quantitative et l'étude des produits arrêtés. Y. MENAGER.

Préparation chimique de suspensions colloïdales dans des solvants non aqueux. I. HCO_2H et C_6H_6. II. Ester, dioxane et acétone; VERNON A. A. et NELSON H. A. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 12-20 et 21-25). — I. Grâce à l'utilisation d'agents réducteurs tels que l'hydrazine, P, Cl_2Sn, etc., on obtient au sein de HCO_2H et C_6H_6 des suspensions colloïdales stables de différents métaux, à partir de leurs sels employés à des concentrations variant de 0,001 à 2 0/0; certains métaux nécessitent une réduction énergique (Cu, Pb,

Sn, Sb). Au moyen de SH_2 on obtient des suspensions colloïdales stables de sulfures métalliques qui n'ont pas besoin, pour se conserver, de colloïde protecteur, alors qu'ils sont nécessaires pour les sols métalliques que l'on veut garder (nitrate de cellulose à plus de 0,2 0/0 pour l'alcool et caoutchouc pour C_6H_6). II. Travaux analogues en milieu éther, dioxane ou acétone; le nitrate de cellulose protège pour les deux derniers solvants, le caoutchouc pour le premier. L'ordre décroissant de stabilité des sols obtenus, en fonction du solvant est : alcool, dioxane, benzène, éther, acétone.

P. HENRY.

L'influence du contact avec l'air ambiant sur les propriétés de l'eau utilisée pour la préparation de sols d'or par la méthode de Zsigmondy; Wernicke R. et Mendive J. (*An. Asoc. Quim. Arg.*, 1939, **27**, 80-89). — On montre que en présence d'eau exempte de substances réductrices, le formol réduit les sels d'or sans produire de dispersion colloïdale, sauf si l'on a préalablement ajouté des germes au système. La réduction peut aussi commencer sur la surface libre du liquide par formation de germes par concentration superficielle de la solution. G. LAPLACE.

Sol et gel du latex d'hévéa et de caoutchouc cru. Influence de l'oxydation; Kemp A. R. et Peters H. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 923-939). — Appareillage et procédé de détermination des pourcentages de sol et de gel dans le latex séché en feuilles et le caoutchouc cru. Le crêpe et la feuille fumée contiennent une forte proportion de sol, fonction de l'oxydation; le sol semble bien être une forme du gel oxydé dont la formule serait : $(C_5H_8)_nO_2$. Transformations entre gel et sol. Le gel gonfle de 1500 à 7800 0/0, mais ne se dissout pas, dans des corps tels que C_6H_6, $CHCl_3$, Cl_4C, S_2C.

P. HENRY.

Formation de précipité périodique en l'absence de gel étranger. II. Sol d'hydroxyde ferrique obtenu par différentes méthodes; Mittra R. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 165-174). — Préparation de sols d'hydroxyde ferrique par les méthodes à l'acétate au carbonate et en vue de l'étude de la précipitation périodique par le processus de coagulation de ces sols; recherches sur l'adsorption du sol par son propre précipité, sur la nature du coagulat qui se dépose périodiquement et sur la vitesse de coagulation des sols. L'adsorption du sol par son propre précipité n'est pas le seul facteur responsable des anneaux de précipités obtenus par la coagulation du sol.

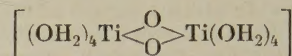
M. GRANDPERRIN.

Etude de sols de palladium purifiés préparés au moyen de l'étincelle électrique; Pauli W., Hoff W. et Lichtenstern F. (*J. amer. Chem. Soc*, 1939, **61**, 2295-2299). — Etude de sols de palladium préparés par décharge électrique sous les solvants suivants : eau de conductibilité, solutions millinormales de SO_4H_2, HONa, NO_3H, ClK, ClH. Dans le cas des chlorures, il semble que le groupe des sols qui porte la charge est très probablement un complexe chlorohydroxy de Pd, de constitution variable. Ce complexe maintient un équilibre de décomposition avec les molécules de chlorure palladeux dispersé. Il y a d'autre part à la surface des particules des groupes hétéropolaires non ionogènes et qui par suite ne sont pas chargés; ils peuvent réagir de diverses manières.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Electrochimie des sols de platine. IV. La charge de la particule des sols platine-hydrogène; Zimin A. et Bach N. (*Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1939, **11**, 1-20). — La conductivité des sols H_2-Pt est proportionnelle à leur teneur en Pt; dans ces sols acidoïdes chaque particule de Pt se comporte comme une électrode à hydrogène Des dosages conductométriques avec HONa et $(HO)_2Ba$, on déduit la charge superficielle totale des particules dans 1 litre de sol à 100 mg./litre de Pt : 6×10^{-6} g. Le rayon moyen des particules, déterminé à l'ultramicroscope, est de 14,7 $\mu\mu$. (Texte en anglais.) J. LENOIR.

Sur la constitution des hydrosols d'oxyde de titane; Thomas A. W. et Stewart W. G. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 279-288). — Des hydrosols sont préparés par hydrolyse de Cl_4Ti et peptisation de l'hydroxyde par des solutions de ClH suivie d'une dialyse prolongée jusqu'à ce que le sol se manifeste par l'opalescence. Les auteurs semblent considérer ce colloïde comme constitué d'oxyde de Ti hydraté et lui assignent cette formule :



$$\left[(OH_2)_4Ti\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}Ti(OH_2)_4\right]$$

et ils dénomment un tel composé oxo-complexe. Par addition de sels neutres d'acides tant inorganiques qu'organiques le p_H des sols augmente : les auteurs interprètent ce fait en alléguant la substitution des OH^- des micelles par des anions des sels et ils ont constaté que les anions inorganiques en se substituant aux ^-OH ne modifient pas le signe positif des micelles, tandis que lorsque l'anion se substituant est celui d'acides citrique, lactique, malique ou tartrique, le signe de la micelle devient négatif. M. CATOIRE.

L'influence d'un champ électrique alternatif sur la vitesse de coagulation. I. Sols d'iodure d'argent négatifs; Hermans J. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 725-740). — Les sols de IAg sont coagulés par NO_3K. La coagulation est étudiée en portant la turbidité du sol en fonction du temps. L'inclinaison initiale S_i des courbes obtenues est appelée vitesse de coagulation. Les variations de l'inclinaison initiale S_i avec la concentration c du sol ont été étudiées en l'absence d'un champ électrique. Pour une concentration électrolytique élevée x, la vitesse de coagulation S_i est proportionnelle à c^2. Aux concentrations plus faibles de NO_3K, S_i est presque proportionnelle à c. Dans la relation de Paine : $S_i = Ax^p$, la valeur de p dépend nécessairement de la concentration c du sol. Sous l'action d'un champ électrique, la vitesse de coagulation augmente et les résultats obtenus sont identiques à ceux trouvés dans le cas d'un champ sonore (voir *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 139). L'influence de l'intensité du champ F est proportionnelle à F^n, où n est presque égal à 4. Le fait de changer la fréquence du champ de 50 à 400 sec^{-1} n'a aucune action appréciable. En comparant l'influence d'un champ sonore avec celle d'un champ électrique, il apparaît probable que la distortion de la couche double joue un rôle important dans les phénomènes décrits. — **II. Sols d'acide tungstique;** Id. (*Ibid.*, 741-750). — Par addition de ClH à WO_4Na_2 il se forme un trouble, et si on porte la turbidité du mélange en fonction du temps, on obtient des courbes en forme de S. L'inclinaison maximum S_m de ces courbes obéit à des lois identiques à celles qui s'appliquent à l'inclinaison initiale S_i des sols de IAg. On a étudié l'action coagulante de Cl_2Ba, sur les sols d'acide tungstique ainsi que l'influence retardatrice d'un champ électrique sur cette coagulation. Si le champ extérieur est appliqué lorsque la coagulation est déjà commencée, la turbidité du mélange diminue brusquement, présente un palier minimum et augmente finalement de nouveau avec une vitesse qui est caractéristique pour le champ électrique appliqué. (Texte en anglais.) M. MARQUIS.